

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК о МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



Чепиков Всеволод Николаевич

**Длинномерные тонкопленочные наноконпозиты $REBa_2Cu_3O_{7-x}$
($RE=Y, Gd$) с искусственными центрами пиннинга $BaMO_3$ ($M=Sn,$
 Zr): синтез, структура, токонесущие свойства**

Специальность 02.00.21 – химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Кауль Андрей Рафаилович

Москва – 2017

Оглавление

Список сокращений.....	4
1. Введение	5
2. Обзор литературы	9
2.1. Базовые сведения о ВТСП-лентах второго поколения	9
2.2. Введение в физику взаимодействия сверхпроводников с магнитным полем	10
2.3. Размерность центров пиннинга, ее влияние на их свойства.....	13
2.4. Естественные центры пиннинга в пленках ВТСП	14
2.5. Способы получения искусственных центров пиннинга (ИЦП) в ВТСП	15
2.6. Химия ИЦП, состоящих из включений вторых фаз	18
2.7. Управление формой ИЦП	22
2.8. Сосуществование и взаимодействие различных ИЦП	27
2.9. Оптимизация концентрации ИЦП и влияние механических напряжений.....	34
2.10. Проблемы промышленного получения ВТСП с ИЦП и пути их решения	43
2.11. Выводы из литературного обзора.....	44
3. Экспериментальная часть	45
3.1. Синтез методом PLD пленок GdBaCuO с включениями BaSnO ₃ и BaZrO ₃	45
3.2. Синтез методом MOCVD пленок YBaCuO с включениями BaSnO ₃ и BaZrO ₃	49
3.3. Методы анализа	53
4. Результаты исследования и их обсуждение	59
4.1. Состав нанокompозитов GdBaCuO-BaSnO ₃ /BaZrO ₃ , полученных методом PLD	59
4.2. Анализ текстуры нанокompозитов GdBaCuO-BaSnO ₃ /BaZrO ₃ , полученных методом PLD. Влияние перовскитной добавки на содержание <i>a</i> -ориентированных зерен матрицы.	60
4.3. Анализ микроструктуры нанокompозитов GdBaCuO-BaSnO ₃ /BaZrO ₃ , синтезированных методом PLD.....	64
4.4. Анализ напряженно-деформированного состояния нанокompозитов GdBaCuO-BaSnO ₃ /BaZrO ₃ , полученных методом PLD.....	73

4.5. Сверхпроводящие свойства нанокompозитов $GdBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом PLD.....	78
4.6. Синтез нанокompозитов $YBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$ методом MOCVD.....	91
4.7. Структура нанокompозитов $YBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом MOCVD.	92
4.8. Сверхпроводящие свойства нанокompозитов $YBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом MOCVD.....	105
4.9. Заключение	108
5. Выводы	111
Список литературы:.....	113
Приложение 1:.....	125
Приложение 2:.....	127
Приложение 3:.....	131

Список сокращений

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник

НТСП – низкотемпературный сверхпроводник

РФА – рентгено-фазовый анализ

РЗЭ – редкоземельный элемент

ИЦП – искусственный центр пиннинга

PLD – импульсное лазерное осаждение

МОСVD – химическое осаждение из газовой фазы с использованием металл-органических прекурсоров

CSD – химическое осаждение из растворов

RCE – реакционное соиспарение

GdBCO, GdBaCuO – $GdBa_2Cu_3O_7$ и сопутствующие фазы, состоящие из данных элементов

YBCO, YBaCuO – $YBa_2Cu_3O_7$ и сопутствующие фазы, состоящие из данных элементов

ЭЯ – элементарная ячейка кристаллической решетки

EXAFS, XANES – анализ тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения

1. Введение

Широкомасштабные и многосторонние исследования в области химии и физики высокотемпературных сверхпроводников, характерные для второй половины 80-х – конца 90-х годов, привели к накоплению огромной суммы фундаментальных сведений об этих веществах, что в конечном итоге позволило создать на их базе сверхпроводящие материалы электротехнического и криоэлектронного назначения. Значительным достижением материаловедения следует считать разработку так называемых ВТСП-лент второго поколения, представляющих собой тонкие пленки сверхпроводника, нанесенные на покрытую оксидными слоями гибкую металлическую ленту. Основная тенденция развития сверхпроводящих материалов в настоящее время состоит в оптимизации токонесущих свойств лент 2-го поколения и усовершенствовании их технологий. Одновременно разрабатываются различные устройства на их основе: кабели, магниты, токоограничители, трансформаторы, электродвигатели, генераторы, индукционные накопители энергии и др. В ряде случаев эти новые применения, в свою очередь, порождают необходимость адаптации свойств сверхпроводящих лент для специфических конструкций или специфических условий эксплуатации.

Главными компонентами ВТСП-лент 2-го поколения являются РЗЭ-барьерные купраты, как правило, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ или $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Данные соединения не обладают рекордной критической температурой, но зато удобны в производстве материалов, имеющих высокий критический ток (максимальный сверхпроводящий ток) при 77 К, в отличие от веществ, обладающих более высоким значением критической температуры. При производстве ВТСП-лент 2-го поколения особое внимание уделяется созданию текстуры – согласованной ориентации кристаллических зерен сверхпроводника, позволяющей на порядки повысить критический ток по сравнению с образцами ВТСП, состоящими из произвольным образом ориентированных зерен. Текстура ВТСП-слоя формируется за счет его эпитаксиального роста на длинномерных текстурированных подложках. Подавляющее большинство современных применений ВТСП связано с работой сверхпроводников во внешних магнитных полях, снижающих их токонесущие свойства. Причиной ухудшения сверхпроводящих свойств ВТСП в присутствии магнитных полей является возможность дрейфа магнитных вихрей (вихрей Абрикосова), для предотвращения которого требуется создание искусственных центров их пиннинга (закрепления) - ИЦП.

С этой целью в сверхпроводник намеренно вводятся дефекты, локально подавляющие сверхпроводимость. При попадании несверхпроводящей сердцевинки вихря на такой дефект происходит закрепление данного вихря. В практике материаловедения сверхпроводников известны различные подходы к созданию ИЦП, предполагающие использование дефектов разного вида. Одним из основных и наиболее перспективных путей является введение нановключений несверхпроводящих фаз, взятый за основу и в данной работе.

Рассматривая влияние магнитного поля на сверхпроводник, важно отметить, что в связи с анизотропией кристаллической структуры ВТСП и расположения наиболее характерных дефектов в ней, для подавляющего большинства ВТСП-лент перпендикулярное по отношению к их поверхности магнитное поле в несколько раз сильнее снижает критический по сравнению с полем той же величины, но направленным параллельно поверхности образца. По этой причине весьма актуальной задачей является создание дефектов, протяженных в направлении, перпендикулярном поверхности пленки ВТСП для наиболее эффективного пиннинга вихрей перпендикулярного поля.

В рамках этой работы данная проблема решалась введением перовскитных соединений: цирконата и станната бария, известных своей способностью к росту в форме нанокolonн. При выполнении работы необходимо было добиться роста перовскитов в нанокolonчатом виде, чтобы добиться эффективного закрепления вихрей перпендикулярного поля и максимально повысить плотность критического тока в перпендикулярных полях по сравнению с нелегированным образцом.

Исследования проводились на двух категориях объектов: ВТСП-пленках GdBaCuO , синтезированных методом импульсного лазерного осаждения (полупромышленная технология получения ВТСП-лент в компании СуперОкс) и на ВТСП пленках YBaCuO , получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (альтернативная технология). Как в том, так и в другом случае, объектами синтеза и исследования служили гетероэпитаксиальные ВТСП-слои, полученные осаждением на длинномерные ленты-подложки в режиме непрерывной лентопротяжки.

Целью данной работы является исследование взаимосвязей между составом, способами и условиями получения, структурой и магнитолевой устойчивостью критического тока тонкопленочных композитов, состоящих из сверхпроводящей матрицы гадолиний-бариевого купрата (GdBaCuO) и иттрий-бариевого купрата (YBaCuO) с

нановключениями перовскитов BaSnO_3 и BaZrO_3 , в составе ВТСП-лент второго поколения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Освоение способов получения ВТСП (YBaCuO методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (MOCVD) и GdBaCuO методом импульсного лазерного осаждения (PLD)) в виде длинномерных тонкопленочных образцов на металлических лентах-подложках, покрытых буферными слоями;

2) Синтез пленок YBaCuO (MOCVD) и GdBaCuO (PLD) с включениями BaSnO_3 и BaZrO_3 с варьируемыми содержанием добавок и скоростью роста;

3) Анализ химического и фазового состава полученных композитов, их текстуры, а также морфологии матрицы и получаемых частиц включений;

4) Измерение значений критических токов в различных по величине и направлению относительно поверхности ленты магнитных полях и при различных температурах;

5) Анализ взаимосвязи состава композитов и условий их получения с их структурой и токонесущими свойствами.

Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

1) Для материалов на лентах впервые продемонстрирован полукогерентный рост сверхпроводящей матрицы и перовскитных включений всех рассмотренных составов в обоих методах синтеза (MOCVD и PLD.) Полукогерентный рост обуславливает биаксиальную текстуру включений и их упругую деформацию, проявляющуюся в уменьшении параметров ЭЯ включений (а в случае BaZrO_3 также в сокращении длин связей Zr-O по данным XANES), и вызывающую ответную деформацию противоположного знака в сверхпроводящей матрице.

2) Впервые методом PLD получены пленки ВТСП с ИЦП в форме наноколонн при скорости роста 375 нм/мин, такие наноколонны эффективны для пиннинга перпендикулярного магнитного поля. Впервые предложен механизм, объясняющий наклон наноколонн относительно решетки ВТСП. При более высокой скорости роста

колончатая форма ИЦП сохраняется, однако снижается плотность критического тока. Максимальная скорость роста пленок ВТСП-композитов с эффективными колончатыми ИЦП методом МOCVD значительно ниже (около 100 нм/мин).

3) Впервые показано, что в нанокompозитах с матрицей GdBaCuO выше 50 К в качестве ИЦП BaSnO_3 более эффективен, чем BaZrO_3 , тогда как ниже этой температуры наблюдается обратное соотношение.

4) Впервые синтезированы методом МOCVD и изучены пленки YBaCuO , содержащие нановключения BaSnO_3 . Обнаружено, что вне зависимости от метода синтеза BaSnO_3 склонен формировать в композитах бóльшие по диаметру нанокolonны (≈ 8 нм), чем BaZrO_3 (≈ 5 нм).

5) Впервые показано, что введение BaZrO_3 в YBaCuO и GdBaCuO влечет за собой снижение тенденции к кристаллизации ВТСП с нежелательной a -ориентацией, это открывает возможность получения более толстых пленок нанокompозитов без снижения критической плотности тока.

Практическая значимость данной работы заключается в нахождении способа повышения критической плотности тока для ВТСП-лент 2-го поколения, предназначенных для работы в условиях сильного (1-5 Тл) внешнего магнитного поля. При этом детализированы условия синтеза ВТСП-слоев с ИЦП, в частности, найден эффективный прекурсор для МOCVD оловосодержащих соединений, а также установлены оптимальные скорости роста нанокompозитов на основе YBaCuO . В части работы, выполненной методом PLD, установлены ключевые факторы, позволяющие осуществлять полупромышленное получение сверхпроводящих лент GdBaCuO с ИЦП, обладающих повышенной устойчивостью критического тока к внешнему магнитному полю (превышение критического тока образца с ИЦП над нелегированным при 20 К и 1-5 Тл составляет около 50%).

2. Обзор литературы

2.1. Базовые сведения о ВТСП-лентах второго поколения

В настоящее время основной формой, в которой производятся и применяются высокотемпературные сверхпроводники, являются композитные ленты первого и второго поколений. ВТСП-ленты первого поколения изготавливаются на основе сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ по технологии «порошок в трубе», чередующей операции прокатки и отжига смеси оксидных порошков в серебряной матрице. ВТСП-ленты второго поколения [1] состоят из металлической ленты, играющей роль механической основы, покрытой сверхпроводящим слоем REBCO толщиной 1-3 мкм и защитными слоями меди и серебра. Между лентой и пленкой сверхпроводника содержатся оксидные буферные слои. В зависимости от технологии получения текстуры (необходимость текстуры ВТСП будет показана в следующем абзаце) буферные слои могут играть разную роль. Если текстура формируется в металлической ленте-подложке за счет прокаток и отжигов (технология RABiTS [2,3]), буферные слои должны просто предотвращать химическое взаимодействие ленты и слоя ВТСП (естественно, передавая при этом текстуру за счет эпитаксии). При альтернативном подходе текстура формируется в одном из буферных слоев, обычно, это MgO, за счет травли неверно ориентированных кристаллических зерен ионным пучком (технология IBAD [4]) или потоком самого наносимого вещества (подход ISD[5]).

В ВТСП-лентах 2-го поколения сверхпроводник находится в биаксиально текстурированном состоянии. Необходимость этого имеет фундаментальные причины: 1) анизотропия сверхпроводящих свойств REBCO приводит к обязательности расположения плоскости *ab*, вдоль которой распространяется ток сверхпроводимости, параллельно плоскости подложки, 2) разориентация соседних кристаллитов ВТСП в плоскости подложки на угол больше $5-6^\circ$ сильно снижает критическую плотность тока (j_c), поэтому для достижения максимальных значений j_c все зерна должны быть ориентированы одной из осей [100] или [010] вдоль длинной оси ленты [6].

Создание технологий получения биаксиальной текстуры позволило повысить критическую плотность тока примерно на порядок по сравнению с нетекстурированными образцами, что, в свою очередь, сделало возможным большинство существующих применений ВТСП.

2.2. Введение в физику взаимодействия сверхпроводников с магнитным полем

Сверхпроводники в соответствии с особенностями их поведения во внешнем магнитном поле классифицируются на сверхпроводники первого и второго рода. Сверхпроводники первого рода полностью вытесняют внешнее магнитное поле из своего объема до тех пор, пока величина индукции магнитного поля не достигает определенного значения, называемого критическим полем, после чего сверхпроводимость образца скачкообразно утрачивается. Под сверхпроводниками второго рода принято понимать вещества, которые, начиная с определенной величины магнитного поля (называемой первым критическим полем, H_{c1}), пропускают поле внутрь образца, но сохраняют сверхпроводимость до тех пор, пока поле не достигает величины, называемой вторым критическим полем, H_{c2} , после чего сверхпроводимость утрачивается [7].

Все известные высокотемпературные сверхпроводники являются сверхпроводниками второго рода, причем с весьма малым значением H_{c1} (несколько десятитысячных долей Тл) и весьма большим H_{c2} , (порядка сотни Тл). Вследствие этого, высокотемпературные сверхпроводники работают в интервале магнитных полей между первым и вторым критическим полем, при этом в толще сверхпроводника находятся магнитные вихри, они же вихри Абрикосова. Эти вихри представляют собой протяженные каналы несверхпроводящей области, пропускающие через себя магнитный поток величиной в 1 квант магнитного потока, окруженные кольцевым током. Магнитное поле с увеличением расстояния от центра вихря в области кольцевого тока спадает экспоненциально, уменьшаясь в e раз на расстоянии, равном Лондоновской глубине проникновения. При пропускании транспортного тока через сверхпроводник транспортный ток векторно складывается с кольцевым током, в результате чего значения плотности тока по разные стороны от центра вихря имеют различные числовые значения. Вследствие этой разницы, силы Ампера, действующие на эти участки, отличаются, что приводит к коллективному дрейфу магнитных вихрей. Дрейф магнитных вихрей приводит к диссипации энергии, а потому должен быть предотвращен за счет их закрепления на дефектах сверхпроводника, для которого в настоящее время широко используют термин пиннинг (от англ. to pin - закреплять).

Существуют два основных механизма диссипации энергии при движении магнитных вихрей в сверхпроводниках [8]. Первый из них связан с тем, что вихрь

Абрикосова, двигаясь перпендикулярно току, пересекает непрерывные линии электрического тока, в результате чего часть тока вынуждена проходить через несверхпроводящую середину вихря. Второй механизм связан с тем, что фазовый переход между обычным и сверхпроводящим состоянием является обратимым только при условии его бесконечно медленного протекания. В реальных условиях при движении вихря переход из сверхпроводящего состояния в нормальное и обратно приводит к переходу части энергии движения электронов в тепловые колебания решетки.

Задача закрепления магнитных вихрей крайне актуальна, так как ее решение должно серьезно повысить критический ток в магнитных полях. Некоторыми исследователями [9] масштаб улучшения свойств сверхпроводящих материалов за счет пиннинга сравнивается с масштабом положительных изменений, достигнутых за счет разработки способов текстурирования образцов ранее. Отдельно отмечается, что свойства ВТСП на основе $YBa_2Cu_3O_7$, наблюдаемые при температуре кипения азота (77 К), благодаря специальным мерам по закреплению магнитных вихрей достигли характеристик низкотемпературных сверхпроводников на основе сплавов ниобий-титан и ниобий-олово, имеющих место при температуре кипения гелия (4,2 К) (Рис.2.2.1).

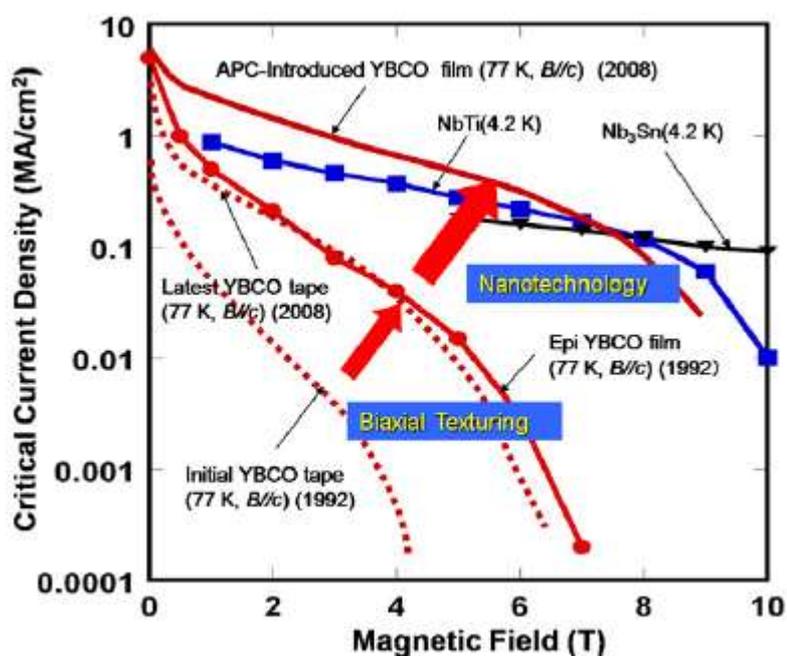


Рис.2.2.1. Масштаб достижений в области свойств ВТСП в магнитном поле за счет пиннинга и за счет текстурирования из [9]. Сравнение наблюдаемого результата для ВТСП при 77 К и для НТСП при 4 К.

Известно, что подавляющее большинство дефектов приводит к ослаблению сверхпроводимости на них и около них, вследствие чего ядру вихря, представляющему собой несверхпроводящую область, энергетически выгодно находиться на дефекте. Таким образом, оправданным становится целенаправленное создание в сверхпроводнике искусственных дефектов, играющих роль искусственных центров пиннинга (ИЦП).

Энергетический барьер, преодоление которого необходимо, чтобы вихрь покинул данный дефект, называется энергией пиннинга. Энергия пиннинга определяет то, до какой температуры данный центр пиннинга функционирует, и после которой тепловые флуктуации становятся достаточными, чтобы вихрь покинул данный дефект.

Различные дефекты имеют различные энергии пиннинга, причем важно заметить, что для протяженных дефектов энергия пиннинга также зависит от взаимной ориентации дефекта и магнитного вихря.

Первоначально задача закрепления магнитных вихрей возникла применительно к низкотемпературным сверхпроводникам ($NbTi$, Nb_3Sn) и уже тогда решалась за счет введения в сверхпроводник различных дефектов.

Известно, что наибольшая эффективность центров пиннинга достигается, когда размер дефекта с точностью до порядка величины совпадает с длиной когерентности, характерной для данного сверхпроводника. В связи с этим имеется значительное отличие между оптимальными с точки зрения пиннинга дефектами в НТСП и ВТСП: центры пиннинга в ВТСП должны иметь на порядок меньший размер (единицы нанометров) по сравнению с НТСП (десятки нанометров) из-за на порядок меньшего значения длины когерентности.

В $NbTi$ – в качестве центров пиннинга широко применяются включения несверхпроводящей фазы α -фазы титана, выделяющиеся при наличии избытка титана и обладающие нужным размером [10]. Иногда в качестве центров пиннинга в $NbTi$ используются введенные медь (одновременно являющаяся материалом защитно-стабилизационной оболочки), вольфрам, ванадий и их интерметаллиды с компонентами матрицы [11]. В Nb_3Sn проблема пиннинга решается введением дополнительных элементов, в частности циркония, а основной эффект от них - повышение числа межзеренных границ, служащих в данном материале центрами пиннинга [12]. Также,

преимущественно в Nb_3Sn , в качестве центров пиннинга рассматривается применение радиационных треков от различных высокоэнергетических частиц [13].

2.3. Размерность центров пиннинга, ее влияние на их свойства

Все центры пиннинга, как и прочие дефекты, можно классифицировать на основе их размерности [9]. Выделяют:

- нульмерные центры пиннинга (точечные дефекты сверхпроводящей матрицы размером меньше длины когерентности, характерной для данного сверхпроводника, они представлены преимущественно катионными вакансиями, местами замещения на атомы примеси, элементарными ячейками с катионным разупорядочением),
- одномерные центры пиннинга (представлены протяженными дефектами от ядер дислокаций до колончатых включений вторых фаз),
- двумерные центры пиннинга (границы зерен, границы крупных включений вторых фаз, дефекты упаковки, прослойки несверхпроводящих фаз)
- трехмерные центры пиннинга (включения вторых, несверхпроводящих фаз, превышающие размерами длину когерентности в данном сверхпроводнике)

Известно, что чем лучше сердцевина вихря Абрикосова совпадает с несверхпроводящей областью образца, тем меньшей свободной энергией данный вихрь обладает. А направление вихрей в образце определяется направлением индукции магнитного поля относительно образца. Таким образом, центры пиннинга с формой, отличной от сферической, проявляют разную эффективность пиннинга в зависимости от направления индукции магнитного поля.

Данный факт имеет очень большое значение, так как в различных типах устройств сверхпроводник подвергается воздействию магнитных полей различной ориентации, и, следовательно, при разработке провода для эксплуатации в тех или иных устройствах нужно заранее учитывать необходимый тип центров пиннинга и вводить именно его.

Для понимания того, как взаимное положение образца и поля влияет на свойства сверхпроводника (в зависимости от видов введенных центров пиннинга), исследуют

угловую зависимость критического тока от магнитного поля. Для этого поддерживают величину магнитного поля постоянной и, меняя его направление, изучают, как это сказывается на критическом токе.

2.4. Естественные центры пиннинга в пленках ВТСП

В образцах ВТСП самих по себе естественным образом содержатся различные дефекты, способные играть роль центров пиннинга. Из самопроизвольно существующих дефектов, имеющих значение в качестве центров пиннинга, необходимо перечислить кислородные вакансии, краевые и винтовые дислокации, дефекты упаковки (добавление лишних плоскостей CuO_2), границы двойникования и межзеренные границы [14].

Важно отметить, что совокупность этих центров пиннинга отвечает не только за высокий критический ток во внешних магнитных полях, но и за величину критического тока в собственном поле. Широко известен тот факт, что идеальные монокристаллы ВТСП, обладающие малым количеством дефектов, имеют достаточно низкие значения плотности критического тока в собственном поле – порядка 10^5 А/см^2 , в то время как тонкие пленки ВТСП часто характеризуются на 2 порядка большими значениями критических токов.

Совокупность исследований, систематизированных в работе [15], показывает, что основную роль в пиннинге в пленках играют скопления краевых дислокаций, возникающих в системе для релаксации напряжений, вызванных рассогласованием параметров кристаллической решетки ВТСП и подложки. Связано это как с большим количеством краевых дислокаций, так и с характерным размером ядра дислокации, соответствующим длине когерентности в материале.

Заметную роль также играют края дефектов упаковки и краевые дислокации, присутствующие на малоугловых границах между зернами.

Винтовые дислокации из-за слишком большого размера ядра, многократно превышающего длину когерентности в ВТСП, эффективными центрами пиннинга не являются. Кислородные вакансии, будучи окруженными деформированной областью, размером в 3-4 размера элементарных ячеек, что близко к длине когерентности, могли бы выступать в роли центров пиннинга, но, будучи точечными дефектами, пиннинуют вихрь

коллективно, что означает закрепление каждого вихря при помощи множества вакансий. Это отличает их поведение от поведения дислокаций, где каждый вихрь закрепляется отдельной дислокацией при достаточно низком количестве вихрей и достаточно высоком количестве дислокаций. При превышении количества вихрей над количеством дислокаций часть вихрей держится за счет их взаимного отталкивания из-за электромагнитного взаимодействия. Характерный для кислородных вакансий коллективный пиннинг обладает тем недостатком, что участки вихря достаточно свободно могут перескакивать с одного точечного дефекта на соседний, а вихрь таким образом дрейфовать под действием силы Лоренца. Эффективными центрами пиннинга вследствие этого могут быть только флуктуации плотности вакансий, что встречается достаточно редко.

Можно заметить, что краевые дислокации, вызванные рассогласованием параметров между пленкой и подложкой, всегда вытянуты в параллельном поверхности пленки направлении, края дефектов упаковки пролегают так же – они лежат в плоскости (ab) , которая параллельна поверхности для c -ориентированных пленок (в подавляющем большинстве случаев используются c -ориентированные пленки ВТСП), а краевые дислокации от малоугловых границ равновероятно могут быть повернуты под любым углом к поверхности пленки. То есть основные дефекты-центры пиннинга в ВТСП пленках оказываются вытянуты в направлении, параллельном поверхности пленок и совпадающем с плоскостью (ab) решетки ВТСП, в результате обычные пленки ВТСП характеризуются значительно большей устойчивостью к параллельному полю, чем к перпендикулярному.

2.5. Способы получения искусственных центров пиннинга (ИЦП) в ВТСП

Помимо присутствующих естественным образом равновесных и неравновесных дефектов, являющихся природными стопорами магнитных вихрей (которых нередко оказывается недостаточно), известны и применяются следующие типы искусственно созданных дефектов, способных служить искусственными центрами пиннинга (ИЦП):

- 1) дефекты, полученные за счет локального разрушения уже осажденного сверхпроводящего слоя (обычно под действием быстрых ионов),

2) дефекты, полученные осаждением сверхпроводника на декорированную или просто неровную поверхность,

3) неравновесные дефекты сверхпроводника, введенные специально,

4) дефекты, представляющие собой вторые фазы, образующиеся одновременно с ростом сверхпроводника,

5) точечные дефекты сверхпроводника, полученные внедрением крайне малых количеств (до 1%) вводимого элемента (minute doping).

1) Существует множество работ, посвященных созданию дефектов ВТСП за счет облучения [16-24]. Для этого могут применяться быстрые нейтроны, как правило, оставляющие каскады случайным образом распределенных сферических дефектов [24]. Могут применяться тяжелые ионы [16, 21], создающие протяженные каналы, в которых разрушен ВТСП. Не столь часто применяется бомбардировка легкими ионами, например, He^+ [20], приводящая к формированию точечных дефектов за счет смещения атомов. Есть и подход, при котором ВТСП доппируется ураном [22], уран сегрегируется в виде наночастиц. В дальнейшем сверхпроводник, допированный ураном, подвергается облучению медленными нейтронами, приводящему к делению урана. После этого содержащие уран наночастицы оказываются окружены треками продуктов деления, эффективно обеспечивающими пиннинг магнитных вихрей. Но, несмотря на значительное число исследований в данной области, практическое применение этих разработок маловероятно в связи со сложностью и дороговизной организации облучения в рамках реального производства.

Еще одной важно проблемой для данного типа ИЦП является их деградация со временем, особенно в условия повышенных температур [23].

2) Подход, связанный с осаждением сверхпроводника на так называемую “декорированную” (покрытую распределенными по ней наночастицами или другими механическими дефектами) поверхность более легко реализуем. Формирование наночастиц на поверхности может быть осуществлено по технологии, близкой к технологии получения буферных слоев. Например, авторы работы [25] использовали в качестве материала для декорирующих наночастиц титанат стронция, более часто используемый как материал буферного слоя. За счет снижения температуры подложки в процессе осаждения было обеспечено значительное повышение шероховатости титаната

стронция и даже его разделение на отдельные частицы на поверхности подложки. В тех местах, где находятся наночастицы или просто выросты на поверхности буферного слоя, условия роста ВТСП оказываются нарушены, и область REBCO толщиной до 5 мкм, находящаяся над дефектом подложки, оказывается несверхпроводящей и проявляет эффект пиннинга.

В работе [26] SrTiO_3 , наоборот, применялся в качестве материала подложки, а декорирующие поверхность наночастицы формировались из напыленного магнетроном серебра. В работе [27] пиннинг также осуществлялся на областях ВТСП, выращенных на дефектах поверхности подложки, а сами дефекты поверхности представляли собой собравшийся в наночастицы CeO_2 на поверхности $\text{R-Al}_2\text{O}_3$.

3) Из неравновесных дефектов сверхпроводящей фазы большое значение имеют межзеренные границы, дислокации [15] и дефекты упаковки. В некоторой мере, изменяя условия получения ВТСП, можно варьировать концентрацию и характерные особенности данных типов дефектов, но, как правило, это затруднено и значительно отдалает условия получения образцов от оптимальных с точки зрения максимизации критического тока в собственном поле. Применение дефектов упаковки будет рассмотрено в главе, касающейся классификации ИЦП по размерности.

4) В качестве наиболее перспективных рассматриваются дефекты, представляющие собой включения несверхпроводящей фазы. Основная причина такого выбора в том, что отсутствует дополнительная технологическая стадия, связанная с декорированием подложки или с облучением готовых образцов, а также в том, что данный тип дефектов намного стабильнее по отношению к действию времени и факторов, которым сверхпроводник может подвергнуться в течение использования. Кроме того, данные дефекты, в силу своего размера, позволяют обеспечить достаточно значительную энергию пиннинга. Они заслуживают отдельного рассмотрения в главе «Химия включений вторых фаз, используемых в качестве ИЦП».

5) Если для создания включений несверхпроводящей фазы обычно вводится от единиц до десятков процентов примесных атомов, то для создания точечных дефектов в некоторых случаях хватает долей процента. Допирование столь малыми количествами обычно в англоязычной литературе называется “minute doping”, а в русскоязычной на данный момент не имеет устоявшегося наименования. Сутью данного метода является добавление к сверхпроводнику элементов, сильно ухудшающих или даже подавляющих

сверхпроводящие свойства. Будучи введенными в количестве долей процента и равномерно распределенными по сверхпроводнику, они, с одной стороны, локально подавляют сверхпроводимость в тех местах, где эти атомы находятся, а с другой стороны, практически не ухудшают свойств образца в целом [28]. В числе таковых элементов рассматриваются церий, лантан, празеодим, тербий, неодим. Некоторые элементы, например, неодим не являются однозначно вредными для ВТСП, но ухудшают его свойства при внедрении в решетку на место бария.

2.6. Химия ИЦП, состоящих из включений вторых фаз

Как уже было сказано выше, данный тип дефектов характеризуется сочетанием относительной легкости введения, стабильности во времени и эффективности.

Самым простым случаем введения таких дефектов является возникновение новой фазы, состоящей из компонентов ВТСП. Наиболее распространенным видом включений оказываются частицы Y_2O_3 (или другого R_2O_3 в случае, если в составе $RBa_2Cu_3O_7$ используется другой РЗЭ). Достаточно широко известно, что в виде порошков $YBa_2Cu_3O_7$ и Y_2O_3 несовместимы, и при наличии избытка оксида иттрия в равновесии с ВТСП находится фаза Y_2BaCuO_5 (см. рис. 2.6.1 (а)). В случае работы с тонкими эпитаксиальными пленками становится значительным вклад энергии интерфейсов между различными твердыми фазами, а также их поверхностей, граничащих с воздухом или вакуумом [29-31]. Энергетика взаимных превращений веществ и отражающая ее фазовая диаграмма может сильно изменяться в зависимости от того, насколько хорошо эпитаксиальное соответствие между кристаллическими решетками образующихся фаз. В применении к данной системе, тонкопленочное состояние делает возможным сосуществование оксида иттрия и 123-фазы (рис. 2.6.1. (б)).

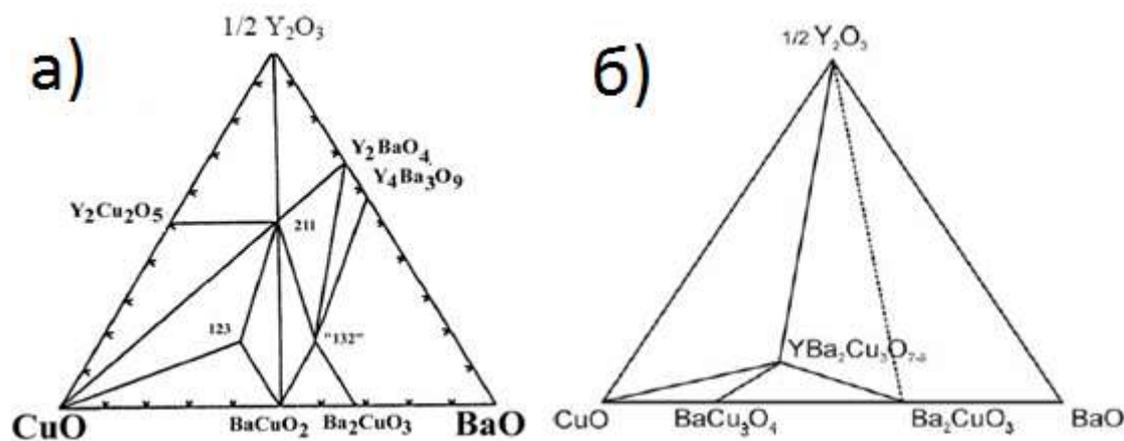


Рис. 2.6.1. Фазовые диаграммы Y_2O_3 -BaO-CuO на воздухе при $850^\circ C$ в а) объемном (порошковом) [32] и б) тонкопленочном виде [31].

В данном случае оксид иттрия оказывается стабилизирован благодаря своему эпитаксиальному соответствию с ВТСП. Параметр решетки оксида иттрия с точностью до 2,5% согласован с параметром ВТСП. Элементарная ячейка ВТСП состоит из трех расположенных последовательно вдоль оси c блоков, формы, близкой к кубической, а оксид иттрия, относящийся к структурному типу биксбиита, содержит в своей элементарной ячейке восемь кубических флюоритоподобных ячеек, по две вдоль каждого направления. При этом длина диагонали блока ВТСП совпадает с ребром флюоритной подъячейки в оксиде иттрия. Благодаря этому факту ориентации веществ соотносятся обычно следующим образом $(001)Y_2O_3 \parallel (001)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $[100]Y_2O_3 \parallel [110]YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, реже - $(110)Y_2O_3 \parallel (001)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $[001]Y_2O_3 \parallel [100]YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Оксид иттрия формирует или наночастицы, не имеющие вытянутости вдоль какого-либо из направлений, или плоские прослойки внутри матрицы. В случае формирования плоских прослоек, вытянутых в плоскости, совпадающей с плоскостью (ab) сверхпроводника, первый вариант эпитаксиального отношения оказывается предпочтительным, так как при такой взаимной ориентации горизонтальная поверхность раздела ВТСП- Y_2O_3 (имеющая для включений такой формы значительную площадь) обладает меньшей свободной энергией, чем вертикальная (имеющая меньшую площадь).

В некоторых случаях тонкие пленки ВТСП содержат наночастицы Y_2BaCuO_5 , (Y_{211}) также способные играть роль центров пиннинга. Следует отметить, что именно эта примесь является стабильно сосуществующей с ВТСП (без учета эпитаксиальной

стабилизации) в типичных, например, для метода импульсного лазерного осаждения, условиях (850°C, 70 Па) [33].

Данная фаза характеризуется орторомбической симметрией со значительным различием между длинами ребер элементарной ячейки в различных направлениях.

Относительно ориентации кристаллической решетки включений Y211 данные разнятся: часть исследователей демонстрирует произвольную ориентацию таких включений, а часть заявляет о наличии текстуры. В случае нетекстурированных нановключений заявляется их некогерентное сращивание с матрицей, а в случае наличия текстуры включений границы с ВТСП рассматриваются как полукогерентные.

В процессе роста ВТСП-пленок при наличии избытка иттрия происходит соревнование между фазами Y_2BaCuO_5 и Y_2O_3 . Росту первого способствует термодинамическая выгодность процесса без учета поверхностных взаимодействий, а росту второго – эпитаксиальная стабилизация [34].

Фаза Y211 характеризуется большим размером получаемых частиц (порядка 30 нм), чем Y_2O_3 и рассмотренные ниже перовскиты, и эти частицы не имеют вытянутости вдоль какого-либо из направлений. Возможно, больший размер частиц Y211 связан с большей энергией их границ раздела с матрицей ВТСП. Такой размер частиц в сочетании со сложностью получения данной фазы делает ее малоперспективной в качестве материала ИЦП.

Из веществ, содержащих в своем составе и иные компоненты, кроме избыточного количества компонентов ВТСП, наиболее широко используются перовскиты. При этом в химических методах синтеза пленок ВТСП нередко один из компонентов перовскита – оксид бария – берется из состава сверхпроводника. Наибольшей популярностью в качестве второго компонента пользуется оксид циркония, что приводит к формированию нановключений цирконата бария [35-49]. Помимо цирконата бария, достаточно широко применяется станнат [43, 50, 51], церрат [38, 42, 48], гафнат бария [52, 53], несколько меньше исследований посвящено титанату [54, 55] и иридату бария [56, 57]. Довольно часто [36, 39, 40, 44-46, 49, 58] перовскиты образуют нанокolonны, вытянутые в перпендикулярном поверхности пленки направлении. В некоторых случаях идет формирование наночастиц перовскитов, не имеющих вытянутости вдоль какого-либо из направлений. Здесь важно уточнить, что все эти соединения во всем интервале

температур применения ВТСП-ленты являются несверхпроводящими и, на первый взгляд, должны одинаково закреплять несверхпроводящие сердцевинки вихрей Абрикосова, но различия, тем не менее, есть. Из-за разной энергетике и кинетике формирования веществ различные перовскиты в одних и тех же условиях могут формировать нанокolonны различного диаметра и различной длины, что при введении одинаковой доли добавок приведет к различному расстоянию между включениями. Есть источники [42, 59, 60], полагающие, что добавляемый для формирования перовскита химический элемент может в той или иной степени внедряться в ячейку сверхпроводника. В зависимости от природы добавляемого элемента, может варьироваться как количество, в котором он поступает в фазу сверхпроводника, так и степень снижения критической температуры и критической плотности тока под его влиянием. Кроме этого, различные перовскиты отличаются параметрами элементарной ячейки и коэффициентом термического расширения, а значит, и рассогласованием параметров кристаллической решетки со сверхпроводником и, следовательно, возникающими механическими напряжениями вблизи межфазных границ. Их роль и влияние на сверхпроводящие свойства будет рассмотрена ниже.

Широкое применение перовскитов объясняется тем, что многие из них (LaMnO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 , LaAlO_3) хорошо зарекомендовали себя в качестве материала подложки. При этом, как правило, на интерфейсе не наблюдалось посторонних фаз, что говорит об их термодинамической совместимости. А структурная близость и сходство параметров элементарных ячеек обеспечивает полукогерентное сращивание ВТСП и перовскитов.

Помимо обычных перовскитов, в качестве искусственных центров пиннинга применяются и двойные перовскиты Ba_2YNbO_6 , Ba_2YTaO_6 , $\text{Ba}_2\text{ErNbO}_6$. Группа, начавшая изучение нанокomпозитов на основе ВТСП с такими добавками получала их методом их методом химического осаждения из раствора, что не способствовало их росту в форме протяженных нанокolonн [61-65]. Тем не менее, в условиях других методов они также склонны к формированию нанокolonн, перпендикулярных пленке ВТСП, как и обычные перовскиты [66 - 69].

Кроме перовскитоподобных фаз в качестве центров пиннинга применяются и пирокlorы состава R_3TaO_7 , где R представляет собой иттрий или иной РЗЭ, причем не обязательно совпадающий с входящим в состав ВТСП [70]. Соединения со структурой пирокlorа склонны образовывать вертикальные колонны в составе сверхпроводника, полукогерентно срастающиеся боковой поверхностью с матрицей сверхпроводника.

Данные фазы химически совместимы с купратом иттрия-бария и более того, внедрения тантала в состав ВТСП не отмечено.

Также есть работы, посвященные созданию наноколонн BaNb_2O_6 . Отмечается, что данная фаза термодинамически совместима со сверхпроводником, но имеет место частичное замещение РЗЭ на ниобий в сверхпроводнике, приводящее к снижению критической температуры. Была продемонстрирована способность данной фазы расти в форме наноколонн, протяженных вдоль оси *c* сверхпроводника [71].

2.7. Управление формой ИЦП

Важно отметить, что существуют примесные фазы, которые сегрегируются из объема сверхпроводника преимущественно в виде наночастиц, а есть фазы, которые, в зависимости от условий, могут формировать и наночастицы, и наноколонны. К первой категории относятся RE_2O_3 [72], RE_2CuO_4 и некоторые другие, вводимые, как правило вместе с некоторыми другими добавками. Ко второй категории относятся различные перовскиты, в том числе, весьма широко используемый и достаточно хорошо изученный BaZrO_3 [35-49], а также менее популярные BaCeO_3 [38, 42, 48], BaSnO_3 [43, 50, 51].

При работе с соединениями, способными формировать частицы различной морфологии, естественно, требуется возможность контролировать форму данных частиц.

При этом весьма важен аспект, связанный с методом, при помощи которого осуществляется получение нанокompозита ВТСП-примесная фаза. Причем в рамках практически каждого из подходов имеют место различные способы изменения морфологии образующихся частиц. Поэтому ниже будут рассмотрены основные методы синтеза пленок ВТСП: CSD (Chemical Solution Deposition – химическое осаждение из раствора), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition – химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров), PLD (Pulsed Laser Deposition – импульсное лазерное осаждение), RCE (Reactive Co-Evaporation – реакционное соиспарение) и осаждение с электронным испарением и то, как выбор метода и конкретных условий процесса влияет на морфологию частиц примесной фазы.

Необходимо отдельно выделить получение ВТСП с частицами примесной фазы при помощи растворных методов. Ключевой особенностью этого метода является

высаживание на поверхность подложки сплошного слоя прекурсоров как сверхпроводника, так и вещества примесной фазы, однородного по составу во всех точках объема. Во время отжига начинается формирование зародышей примесной фазы одновременно по всему объему будущего нанокompозита, в то время как фронт образования сверхпроводящей фазы распространяется снизу вверх. Возникшие равномерно распределенные зародыши примесной фазы, например, BaZrO_3 , разрастаются во всех направлениях, получая материал за счет твердофазной диффузии со всех сторон примерно одинаково [37]. В результате, вкрапления примесной фазы не приобретают какой-либо вытянутой формы, из-за чего более или менее выраженные пики на полевых зависимостях криттока для поля, перпендикулярного поверхности образца, отсутствуют (Рис.2.7.1).

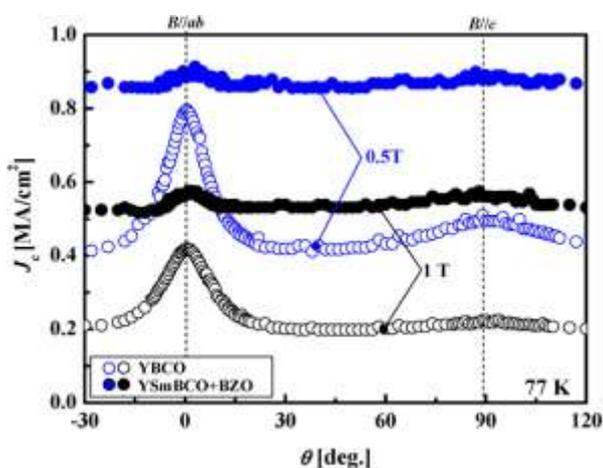


Рис.2.7.1. Полевые зависимости криттока для различных образцов ВТСП, легированного цирконатом бария, при получении нанокompозита растворными методами [37].

Это противопоставляет данный метод остальным, в которых рост пленки нанокompозита ВТСП-примесная фаза происходит одновременно с поступлением “сверху” вещества. К таким методам можно отнести MOCVD, PLD и осаждение с электронным испарением. Здесь, при наличии на поверхности зародыша примесной фазы, прибывающие новые порции вещества могут упорядочиваться: “строительный материал” для примесной фазы поступает к зародышам, материал для ВТСП - достраивает остальные места поверхности. Так, по мере нарастания слоев, частицы примесной фазы оказываются вытянутыми в вертикальном направлении (рис 2.7.2).

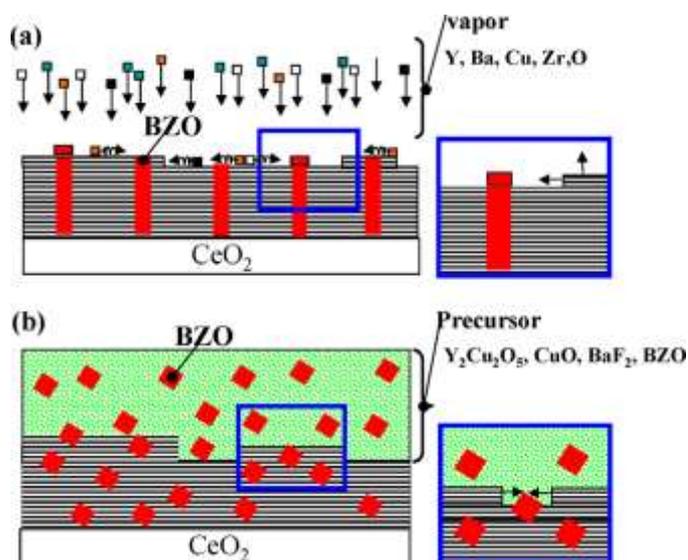


Рис. 2.7.2. Схема возникновения наноколонн цирконата бария в “послойных” методах (MOCVD, PLD и т.д.) и непротяженных наночастиц цирконата бария в растворных методах [37].

В какой-то момент рост наноколонны прерывается (например, из-за локальной флуктуации состава подводимого вещества) - при этом данная наноколонна заканчивается. В то же время возникают зародыши, и из них развиваются новые наноколонны. То, насколько часто это происходит, определяет среднюю протяженность наноколонны в вертикальном направлении.

В целом росту протяженности наноколонн способствует улучшение поверхностной диффузии, происходящее с ростом температуры подложки и облегчающее перемещение материала примесной фазы к растущей наноколонне, а также снижение скорости роста, оставляющее больше времени на диффузию компонентов примесной фазы к месту ее роста.

Этим пользуется, например, уже упомянутый коллектив Б. Майорова [36] при введении как протяженных, так и близких к сферическим, включений цирконата бария в матрицу сверхпроводника. Для регулировки скорости роста в методе PLD авторы меняли частоту лазерных импульсов (рис. 2.7.3).

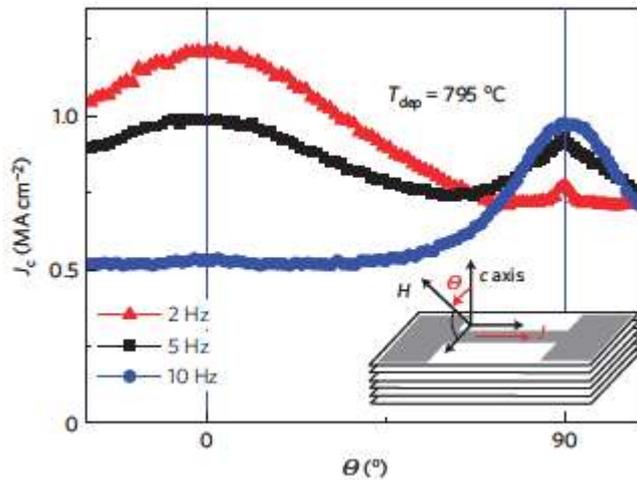


Рис. 2.7.3. Угловая зависимость плотности критического тока для образцов нанокompозита ВТСII-BaZrO₃, полученного при различных скоростях роста (варьировались за счет изменения частоты импульсов при PLD) [36].

В некоторых случаях просто необходимо получение цирконата бария в виде нанокolonн [39], так как наночастицы уже представлены другим веществом. В данном случае использовался метод MOCVD, где скорость роста пленок целенаправленно ограничивалась в пределах 200 нм/мин (за счет снижения скорости подачи прекурсора) на основе результатов предыдущих работ данного коллектива [40]. Благодаря этому, авторы преуспели в получении нанокolonн, обеспечивающих коррелированный вдоль оси *c* пиннинг (рис. 2.7.4).

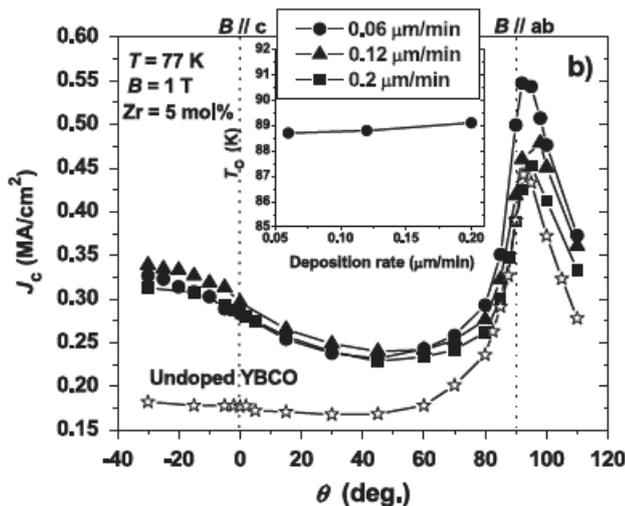


Рис.2.7.4. Полевая зависимость критического тока различных нанокompозитов ВТСII-BaZrO₃ в сравнении с образцом чистого ВТСII [39].

Также нужно сказать о некоторых технических особенностях применяемых методов создания композита из сверхпроводящей матрицы и несверхпроводящих включений, отличающих их от обычного процесса получения ВТСП с применением данного метода.

При получении подобного нанокompозита за счет растворных методов к смеси растворов прекурсоров добавляется растворимый в той же системе прекурсор вводимого компонента. В случае если для примесной фазы прекурсором служит один из компонентов ВТСП (например, если примесная фаза представлена оксидом иттрия), то соотношение между компонентами ВТСП просто корректируется в сторону его увеличения. В случае, если одним из компонентов примесной фазы является один из компонентов ВТСП (обычно это барий в случае введения цирконата бария), то его долю также увеличивают. В случае данного метода можно очень гибко варьировать состав получаемых пленок без каких-либо технических сложностей, но, как описано выше, получить хорошие центры пиннинга для поля, направленного вдоль оси *c*, практически невозможно, хотя очень слабый пик в районе полей соответствующей ориентации иногда может быть отмечен.

Метод MOCVD позволяет столь же гибко и просто варьировать состав получаемой пленки за счет простого изменения состава смеси прекурсоров (не важно порошковой или растворной), но здесь необходимо учитывать инконгруэнтность процесса, из-за которой изменения состава прекурсорной смеси переносятся на состав пленки нелинейно. Тем не менее, благодаря гибкости и простоте в сочетании с возможностью получения вытянутых вдоль оси *c* частиц примесной фазы, этот метод является весьма многообещающим.

Что касается метода PLD, то на сегодняшний день он применяется в промышленном производстве ВТСП-лент, несмотря на потребность в сложном и дорогостоящем оборудовании, благодаря возможности получения качественных и однородных пленок. Технологии *in-situ* введения искусственных центров пиннинга также отрабатываются и для этого метода, причем таких работ достаточно много. Есть несколько вариантов приготовления распыляемой мишени: 1) составная мишень из большого сектора сверхпроводящего материала и маленького - материала примесной фазы [51], 2) мишень, спрессованная из порошков ВТСП и примесной фазы [41; 58], 3) несколько различных мишеней, что обычно используют, когда чередуют слои ВТСП и примесной фазы [73].

2.8. Сосуществование и взаимодействие различных ИЦП

Для образца, в котором не было создано ИЦП, как правило, наибольший критический ток имеет место для полей, параллельных поверхности образца, как было показано ранее.

Введение 0D или 3D центров пиннинга одинаково закрепляет вихри всех ориентаций, что приводит к одинаковому, но незначительному повышению критического тока в полях любой ориентации. Такой пиннинг называется изотропным. В противоположность ему, анизотропный пиннинг осуществляется, как правило, на 1D центрах пиннинга, наиболее эффективно закрепляющих магнитные вихри параллельного им поля и практически не влияющих на остальные. В подавляющем большинстве работ такие ИЦП представлены наноколоннами различных перовскитов: BaZrO_3 [36, 39, 40, 44 - 46, 49, 58], BaSnO_3 [74, 75], BaHfO_3 [52, 53] а также двойных перовскитов $\text{Ba}_2\text{ErNbO}_6$ [76] и Ba_2YNbO_6 [66; 67]. При этом наноколонны оказываются вытянутыми вдоль оси c сверхпроводника, а, следовательно, перпендикулярно поверхности ВТСП. В данном случае на угловой зависимости критического тока присутствует пик при полях, перпендикулярных поверхности образца. Но, по мере увеличения угла между направлением поля и осью дефекта, вихрь приобретает зигзагообразную конфигурацию, все меньшая его часть проходит через центр пиннинга, и все меньшей становится сила закрепления вихря (рис. 2.8.1).

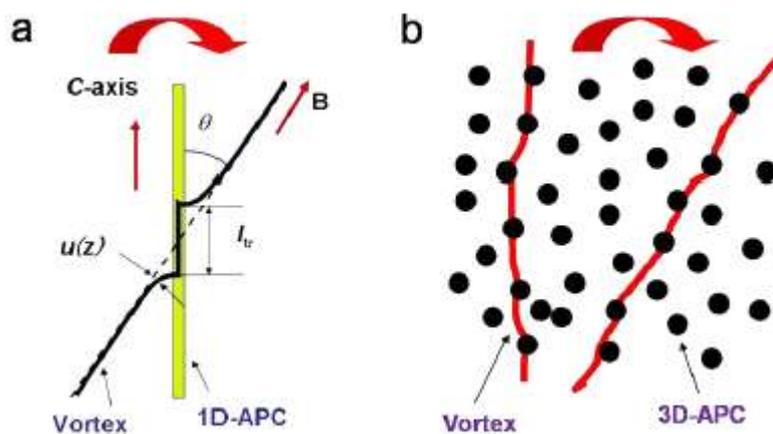


Рис. 2.8.1. Пиннинг поля различного направления дефектами различной размерности [9].

В противоположность границам зерен, дефекты упаковки, а также искусственно введенные прослойки несверхпроводящего материала внутри слоя ВТСП всегда находятся в плоскости поверхности ленты и в плоскости протекания сверхпроводящего тока. Следовательно, они наиболее сильно пиннируют параллельное поле. В этом их роль пересекается с ролью собственного пиннинга, и эти явления оказывается сложно разделить.

В работе [77] проводится попытка такого разграничения. Известно, что при помощи собственного пиннинга возможно закрепить большее число вихрей, чем при помощи дополнительных дефектов, так как участки, отвечающие за собственный пиннинг, имеются в каждой элементарной ячейке сверхпроводника, в отличие от дефектов упаковки. Поэтому собственный пиннинг начинает проявляться при больших величинах магнитного поля, когда количество магнитных вихрей оказывается выше. Наличие двух сильно различающихся механизмов пиннинга экспериментально подтверждается видом зависимости критического тока от индукции магнитного поля в параллельных полях: критический ток после падения, на участке, соответствующем пиннингу дефектами упаковки, стабилизируется на определенном уровне (Рис. 2.8.2). Участок с неизменным критическим током свидетельствует о том, что в данном интервале полей происходит повихревой пиннинг (*individual vortex pinning*) (каждый магнитный вихрь находит свой собственный дефект для закрепления), а это, в свою очередь, показывает, что механизм пиннинга изменился по сравнению с имевшимся при низких полях. Ответом на вопрос, почему при более низких полях собственный пиннинг не имеет места, является то, что в этом интервале слишком высоки критические токи, а, следовательно, и силы Лоренца, действующие на магнитные вихри. По-видимому, сила пиннинга дефектами упаковки достаточна для удержания вихрей, а сила собственного пиннинга еще слишком мала. В более высоких полях критический ток ниже, силы Лоренца ниже, и сила собственного пиннинга оказывается достаточной. Интересно, что при других ориентациях магнитного поля относительно образца выхода криттока на плато не наблюдается, и ничто не свидетельствует о появлении какого-либо второго механизма пиннинга.

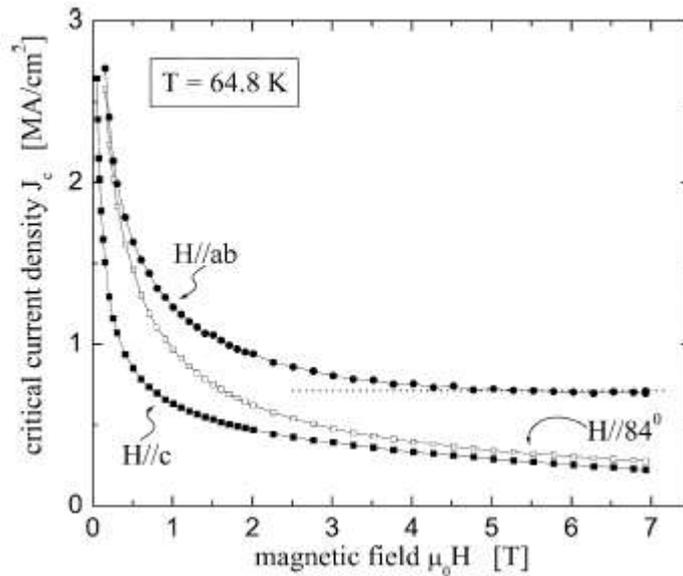


Рис. 2.8.2. Зависимость критического тока от индукции магнитного поля [77].

Немало внимания уделяется и изучению дефектов упаковки, также являющихся одними из основных включений, обеспечивающих *(ab)*-коррелированный пиннинг. В работе [78] данный тип дефектов описывается как включение дополнительной плоскости CuO_2 между плоскостями Ва-содержащих сегментов элементарной ячейки в состав некоторых ячеек ВТСП-слоя, то есть локальное замещение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7-y}$. Предлагается два основных метода их обнаружения и количественного подсчета: просвечивающая электронная микроскопия и рентгено-фазовый анализ. Безусловным достоинством ПЭМ является наглядность, но предложенный в работе [78] способ, основанный на использовании РФА, обладает большим числом достоинств: он неdestructивен, прост и дешев, а также позволяет оценить среднее содержание таковых дефектов сразу в большой области образца, что повышает репрезентативность.

В основание этого способа положен следующий факт: из-за того, что при введении дополнительного блока CuO_2 параметр с ячейки ВТСП увеличивается, у сверхпроводника появляются дополнительные пики, сдвинутые в сторону меньших углов относительно пиков (001) обычной 1-2-3 фазы. Исходя из соотношения интенсивностей пиков, подсчитали, что дефект упаковки есть примерно в 8% случаев, или что они встречаются с концентрацией 0,068 шт/нм в стандартном ВТСП, полученном авторами методом химического осаждения из раствора.

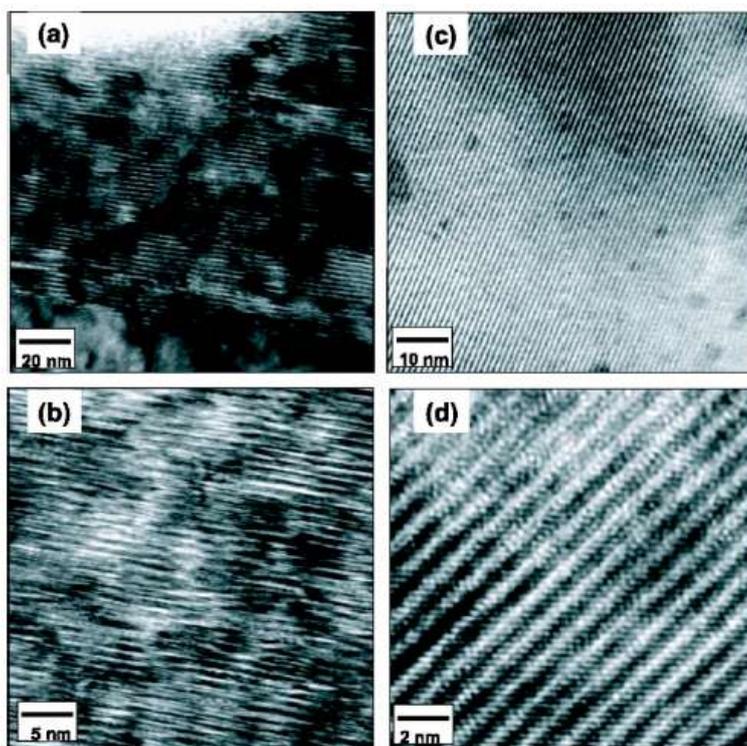


Рис. 2.8.3. Снимки ПЭМ различных образцов сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: *a* и *b* – сверхпроводник без добавок до высокотемпературного отжига, *c* – ВТСП после отжига, *d* – ВТСП, допированный диспрозием [78].

После высокотемпературного отжига так же, как и при допировании диспрозием происходит значительное уменьшение концентрации дефектов упаковки (рис. 2.8.4).

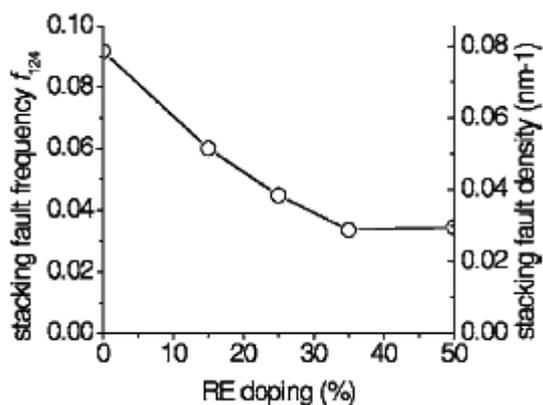


Рис. 2.8.4. Зависимость концентрации дефектов упаковки от процентного содержания диспрозия ($Dy/(Dy+Y)$) [78].

Исчезновение дефектов упаковки при добавлении диспрозия сказывается на виде угловой зависимости критического тока в виде исчезновения характерного пика,

наблюдаемого в районе параллельных поверхности образца полей (рис. 2.8.5). Для допированного диспрозием образца угловая зависимость не выражена, но пиннинг, вероятно, имеет место, так как критический ток возрастает примерно в 1,5 раза по сравнению с недопированным образцом.

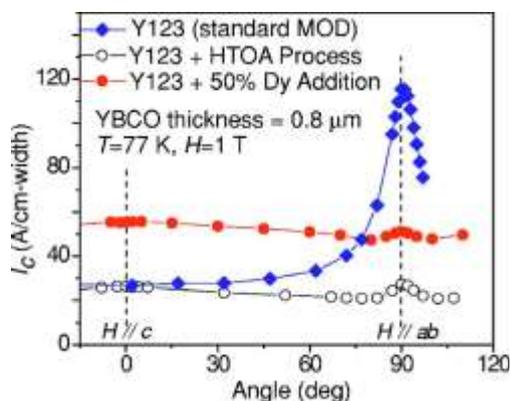


Рис. 2.8.5. Зависимость критического тока от ориентации магнитного поля для различных образцов [78].

Интересно, что в зависимости от температуры и величины магнитного поля эффективность различных центров пиннинга оказывается различной. Например, в [35] описан случай, когда вид угловой зависимости критического тока от направления магнитного поля сильно различается для разных температур и величин индукции магнитного поля. При температуре 77 К и поле 1 Тл на угловой зависимости пик в районе полей, перпендикулярных поверхности образца, проявляется, а при температуре 4.2 К и 15 Тл он отсутствует. Также пик в районе полей, параллельных поверхности образца, сильно изменяет свою форму при увеличении значения индукции магнитного поля с 1 до 15 Тл. Это, по-видимому, связано с тем, что различные дефекты проявляют себя в различных интервалах температур и магнитных полей.

В данном случае, при низкой температуре преимущественно работают изотропные 0D и 3D центры пиннинга. За счет их количества на их фоне практически не видно результатов работы остальных центров пиннинга, но при более высокой температуре из-за малой энергии пиннинга центры изотропного пиннинга становятся неспособны удерживать магнитные вихри, подвергаясь нарастающим с температурой флуктуациям, и перестают работать. При температуре кипения азота становится заметным пиннинг наноколоннами BaZrO_3 (рис. 2.8.6), вытянутыми вдоль направления c (рис. 2.8.7). При высоких полях и гелиевых температурах изотропные центры пиннинга уступают место 2D

центрам пиннинга, обеспечивающим пиннинг поля, направленного параллельно поверхности образца. Это приводит к повышению остроты пика на угловой зависимости критического тока для полей, близких к параллельному поверхности образца, пика для перпендикулярных поверхности полей не возникает (рис. 2.8.8). Причиной того, что при высоких полях работают только 2D центры пиннинга, а 0D, 1D и 3D не функционируют, кроется, по-видимому, в недостаточной силе пиннинга последних - силе которая должна уравнивать силу Лоренца, действующую на вихрь и возрастающую пропорционально магнитному полю.

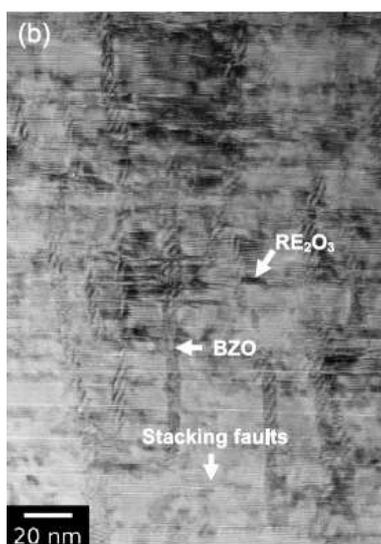


Рис. 2.8.6. ПЭМ образца, содержащего нанокolonны цирконата бария (BZO) [35].

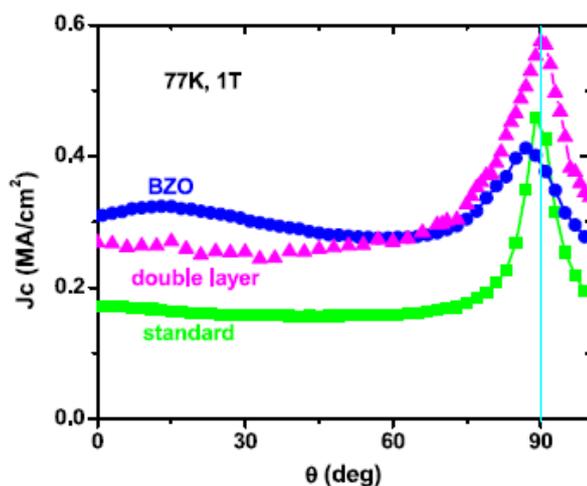


Рис. 2.8.7. Угловая зависимость критического тока от магнитного поля при 77 К и 1 Тл, в том числе для образца, содержащего нанокolonны цирконата бария (BZO) [35].

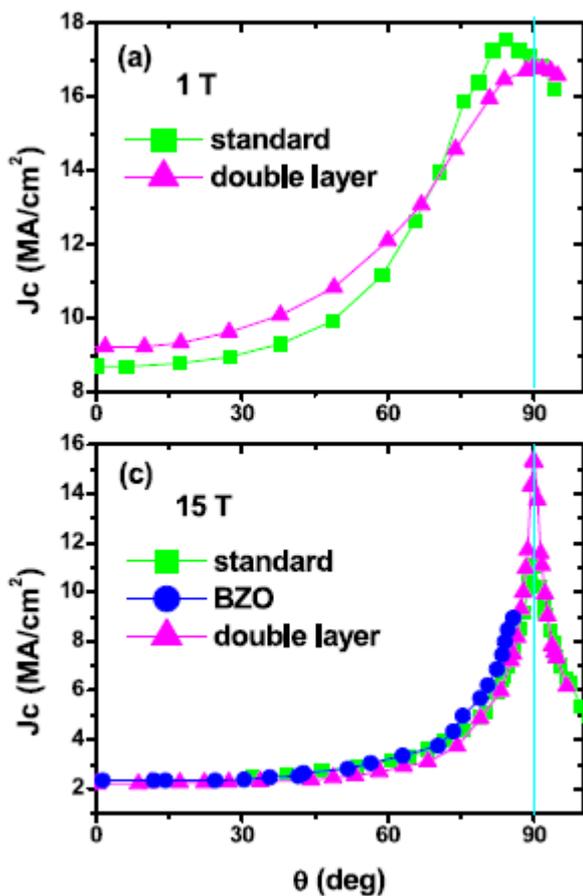


Рис. 2.8.8. Угловая зависимость критического тока от магнитного поля при 4,2 К и 15 Тл для различных образцов, в том числе содержащего нанокolonны цирконата бария (BZO) [35].

Важно отметить, что при некоторых условиях различные центры пиннинга могут действовать кооперативно. Например, группа американских ученых, координируемая Б. Майоровым, изучала совместную работу 1D и 3D ИЦП в поле, перпендикулярном поверхности образца [36]. Основную роль при этом играют 1D центры пиннинга, представленные нанокolonнами цирконата бария, вытянутыми вдоль оси c сверхпроводника. Их пространственное расположение соответствует направлению вихрей, благодаря чему вихри закрепляются достаточно прочно. Но если один из участков вихря все-таки перекинулся на соседнюю нанокolonну (как на рис.2.8.9 а, б), то уже весь вихрь будет перемещаться дальше, пока не покинет первую нанокolonну полностью. В случае наличия наночастиц несверхпроводящей фазы в пространстве между нанокolonнами эти наночастицы могут захватить перемещающуюся область вихря и помешать его переходу на следующую нанокolonну до тех пор, пока он не преодолеет энергетический барьер, необходимый для отрыва от данной наночастицы (рис. 6 с).

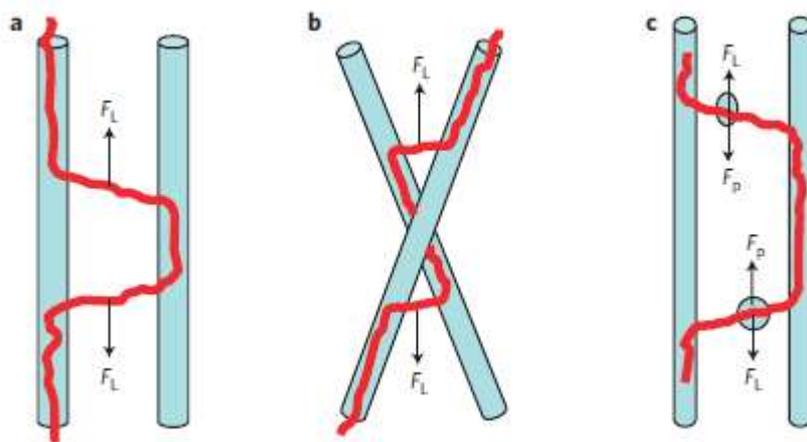


Рис.2.8.9. Схема перемещения вихря Абрикосова между соседними 1D ИЦП [43].

Что интересно, в данной работе [36] и наночастицы, и нанокolonны получены из одного и того же материала - цирконата бария, имеющего структуру перовскита.

2.9. Оптимизация концентрации ИЦП и влияние механических напряжений

Кроме энергетики искусственных центров пиннинга, важную роль играет их концентрация. Она определяет величину магнитного поля, до которой этот класс центров пиннинга актуален. Как известно,

$B \cdot S = \Phi = n \cdot \Phi_0$, где B - магнитное поле, S - рассматриваемая площадь поперечного сечения образца, Φ - магнитный поток через данную площадь, n - количество центров пиннинга на этой площади, Φ_0 - квант магнитного потока.

Таким образом, максимальное магнитное поле определяется по формуле: $B_{\max} = \Phi_0 \cdot n / S$, то есть пропорционально концентрации центров пиннинга. Если поле превосходит данную величину, то остальные магнитные вихри остаются незакрепленными (или плохо закрепленными на дефектах с меньшей силой пиннинга) и при пропускании даже небольших токов начинают двигаться, что приводит к диссипации энергии. Таким образом, выше данной величины поля резко падает критический ток.

Однако при введении ИЦП нужно помнить, что они, как было отмечено в [79], уменьшают поперечное сечение сверхпроводника, что приводит к небольшому уменьшению критического тока в отсутствие внешнего магнитного поля. Но, как правило,

ИЦП вводятся в достаточно небольшом количестве и уменьшение критического тока в отсутствие поля составляет всего несколько процентов, в то время как критический ток в больших магнитных полях увеличивается за счет вводимых дефектов в несколько раз.

Получается, что с одной стороны, чем больше ИЦП введено, тем в больших полях может работать сверхпроводник, но и у повышения концентрации ИЦП есть и свои недостатки - ИЦП снижают критический ток в отсутствие поля как за счет занимаемого ими сечения, так и за счет создаваемых механических напряжений (как правило, понижающих критическую плотность тока) в граничащей с примесью области сверхпроводника.

Известно, что механические напряжения, искажая кристаллическую решетку и электронную структуру сверхпроводника, оказывают влияние на сверхпроводящие свойства материала, часто, но не всегда, ухудшая их.

К сожалению, влияние механических напряжений и деформаций, имеющих в самой ВТСП-фазе, на критическую плотность тока сверхпроводника практически не описано. При этом имеются данные о том, как механические воздействия влияют на температуру перехода в сверхпроводящее состояние, а изменение температуры перехода, в свою очередь, влияет на токонесущие свойства. В случае если деформации локально снижают критическую температуру в достаточной мере, чтобы она оказалась выше температуры кипения азота, подвергнувшийся деформациям участок около включения может перейти в несверхпроводящее состояние и, с одной стороны, сам служить частью центра пиннинга, а с другой - уменьшать полезное сечение сверхпроводника. В случае если уменьшение критической температуры не приводит к выходу области образца из сверхпроводящего состояния, разность между критической температурой и температурой образца снижается, приводя к уменьшению критической плотности тока в данном месте, так как, чем ближе температура образца к критической температуре, тем меньше критическая плотность тока. В связи с этим далее будет более подробно рассмотрен вопрос зависимости критической температуры от механических воздействий.

В некоторых случаях, например, для ртутьсодержащих сверхпроводящих фаз с аномально высокой температурой перехода, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, T_c дополнительно возрастает при приложении внешнего гидростатического давления, что позволяет достичь рекордно высоких на сегодняшний день критических температур [80]. В случае некоторых, но не всех, РЗЭ-бариевых купратов, в частности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и особенно

$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в определенной мере гидростатическое (всестороннее) сжатие также повышает температуру перехода [81]. При этом одноосное сжатие вдоль различных осей приводит к различным результатам: сжатие вдоль осей b и c приводит к повышению температуры перехода в сверхпроводящее состояние, в то же время как сжатие вдоль оси a напротив снижает критическую температуру сверхпроводника [81]. Важно отметить, что изучение влияния механических воздействий на монокристаллы ВТСП крайне затруднено в связи с их хрупкостью. Поэтому в вышеуказанной работе использовались пленки различного ориентированного ВТСП на поверхности титаната стронция, подвергаемые всестороннему сжатию. В зависимости от ориентации ВТСП-пленки относительно подложки одно и то же воздействие дает различные деформации вдоль каждой из кристаллографических осей ВТСП. После сжатия для каждого из образцов определялись деформации вдоль каждой из осей, а влияние деформаций на критическую температуру считалось аддитивным с учетом соответствующих коэффициентов, представляющих собой производные критической температуры по деформации вдоль различных осей, после чего составлялась система уравнений, откуда данные коэффициенты определялись.

Исследования [81] показали, что для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ производные критической температуры по сжимающему механическому напряжению сжатия вдоль осей a , b и c равны, соответственно, $-3,1 \pm 0,4$; $+0,4 \pm 0,2$; $+3,5 \pm 0,4$ К/ГПа, а по деформации сжатия - 362 ± 50 , $+301 \pm 30$, 239 ± 24 К. Производная критической температуры по давлению для гидростатического сжатия, рассчитанная на основе производных T_c по одноосному сжатию, составляет $+0,77 \pm 0,06$ К/ГПа. Производная T_c по давлению гидростатического сжатия, поперенная напрямую, равна $0,83$ К/ГПа.

Косвенное подтверждение вышеприведенные данные нашли в [82], где монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ подвергались одноосному сжатию вдоль оси c под действием давлений до одного килобара. Такое воздействие повышало критическую температуру примерно на $0,1$ К/кбар, то есть примерно 1 К/ГПа. С точностью до порядка величины, приведенные данные для разных сверхпроводников сходятся.

В случае введения частиц отличной от ВТСП фазы образуются границы ВТСП-примесная фаза. В зависимости от соотношения параметров элементарных ячеек сверхпроводника и примеси возможны различные варианты границ.

На настоящий момент имеется ряд данных, описывающих взаимное влияние сверхпроводящей матрицы и несверхпроводящих включений. Изменение параметров

элементарной ячейки ВТСП [42, 83, 84] и включений [41 - 43, 83] довольно широко обсуждается в литературе. Отмечаемый эффект весьма ожидаем и может иметь два класса объяснений: связанные с изменением вследствие частичного катионного замещения химическим составом и связанные с взаимной деформацией кристаллических решеток веществ, подвергшихся полукоррентному сращиванию.

В рамках данной темы будут обсуждаться процессы, связанные с деформацией, возникающей в результате механического взаимодействия решеток ВТСП и примесной фазы, но факты катионного замещения также будут приниматься во внимание.

В работе [42] отмечается значительное отличие между параметрами ячейки в и вне плоскости подложки для цирконата и церата бария, а также оксида иттрия, при том, что все перечисленные вещества в объемном состоянии характеризуются кубической элементарной ячейкой. Параметр оказывается увеличенным в направлениях, лежащих в плоскости подложки, и уменьшенным в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Наличие такой анизотропии не может быть объяснено вхождением в состав примесной фазы легирующих атомов. Обычной деформацией из-за полукоррентного сращивания имеющее место явление также объяснено быть не может.

В данной работе были проанализированы явления, происходящие с нанокоррентом ВТСП-примесная фаза в процессе обработки, и их возможное влияние на распределение механических напряжений в образце.

Стандартная технология получения пленок ВТСП является двухстадийной. На первой стадии осуществляется синтез пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, где x составляет порядка 1. Такие пленки еще не обладают сверхпроводимостью и нуждаются в окислительном отжиге, составляющем вторую стадию процесса и повышающем кислородный индекс примерно до 6,85-6,90.

В работе [42] было отмечено, что деформации наночастиц включений наблюдаются именно после окислительного отжига. Известно, что повышение содержания кислорода приводит к сжатию ячейки ВТСП вдоль направления c . Согласно выдвинутой гипотезе, нановключения, полукоррентно сросшиеся со сверхпроводником, также сжимаются в вертикальном направлении под действием ВТСП-матрицы. При этом из-за ненулевого коэффициента Пуассона происходит расширение ячейки включений в горизонтальном направлении. Для проверки данной гипотезы проводилось восстановление

сверхпроводника путем отжига при температуре, при которой равновесным является меньшее содержание кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Факт восстановления ВТСП, сопровождающийся увеличением параметра c , был подтвержден рентгено-дифракционным анализом. При этом наблюдался и возврат ячеек включений к кубическому состоянию, что подтверждает гипотезу о том, что наиболее сильно деформации нановключения подвергаются за счет изменения параметров ВТСП при его окислении.

Так как кристаллическая решетка нановключений подвергается механическим напряжениям и деформациям со стороны ВТСП, сжимающим ее вдоль вертикальной оси, то и частицы нановключений неизбежно создают напряжения и, как следствие, деформации растяжения вдоль оси c в сверхпроводнике около интерфейса ВТСП-примесная фаза. Как было указано выше, по данным [81], растяжение сверхпроводника вдоль оси c снижает температуру перехода, приводя к локальному уменьшению критической плотности тока или даже делая данный участок несверхпроводящим в условиях применения ВТСП.

Важно отметить, что в ряде работ [41, 43] сообщается об увеличении параметров решетки примесных фаз в вертикальном направлении по сравнению объемной фазой данной примеси. При этом в цитированных работах не приводится никаких сведений, ни о параметрах в плоскости подложки, ни об объеме элементарной ячейки примесей. В связи с этим вполне уместно предположение, что увеличение параметра примеси в вертикальном направлении является результатом внедрения Y^{3+} ($r_i=0.97 \text{ \AA}$) или Cu^{2+} (0.8 \AA) в BaZrO_3 или BaSnO_3 в позиции Zr^{4+} (0.82 \AA) или Sn^{4+} (0.67 \AA). Что интересно, основной эффект от такого замещения может наблюдаться не из-за собственно наличия в решетке катионов большего радиуса, а из-за их меньшего заряда, приводящего к формированию кислородных вакансий, увеличивающих размер ячейки. Из-за большей близости радиусов более вероятным представляется замещение медью. При этом одновременно с увеличением параметра ячейки перовскита из-за замещения имеет место и сжимающее влияние решетки ВТСП, с которой перовскит имеет полукогерентную границу, но эффект замещения в данных случаях преобладал.

Для численного описания происходящих процессов рассмотрим параметры ячеек всех фигурирующих фаз. Параметры для полностью восстановленной, тетрагональной, формы купрата иттрия-бария ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$) составляют $a = 0.38578 \text{ нм}$ и $c = 1.18391 \text{ нм}$

(JCPDS Card 39-1496), для полностью окисленной ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), орторомбической, $a = 0.38185$ нм, $b = 0.38856$ нм, $c = 1.16804$ нм (JCPDS Card 38-1433). Параметры ребра кубических элементарных ячеек нановключений составляют a (BaZrO_3) = 0.4193 нм (JCPDS Card 06-399), a (BaCeO_3) = 0.4398 нм (усредненный параметр для псевдокубической ячейки, описанной в JCPDS Card 22-074), a (Y_2O_3) = 1.0604 нм (JCPDS Card 43-1036). Каждая ячейка ВТСП состоит из трех блоков формы, близкой к кубической. Исходя из указанных параметров при сращивании вертикальной границы между восстановленным сверхпроводником и несверхпроводящим включением вдоль вертикального направления на каждую треть длины ячейки ВТСП вдоль направления c , составляющую 0,3946 нм, приходится длина ребра цирконата бария (0,4193 нм), длина ребра церрата бария (0,4398 нм) или четверть диагонали ячейки оксида иттрия (0,3749 нм). При этом рассогласование приведенных параметров ВТСП до окисления и включения равно, соответственно, 6,26%, 11,45% и -5%. При окислении приведенный параметр ВТСП (длина трети ребра c) уменьшается до 0,3893 нм. Рассогласование приведенных параметров теперь составляет 7,71%, 12,97% и -3,7%. Вышеприведенные значения рассогласований соответствуют тем механическим деформациям, которым подвергается сверхпроводник на границе раздела. В литературе не найдено данных о влиянии настолько значительных деформаций на температуру перехода, но если экстраполировать имеющиеся данные о влиянии более малых деформаций, то получится падение T_c приблизительно на 2 десятка градусов для области сверхпроводника, расположенной вблизи частиц цирконата и церата бария, что при охлаждении жидким азотом неизбежно приведет к утрате этой областью сверхпроводимости. При этом важно отметить, что деформации ВТСП- матрицы достаточно быстро релаксируют по мере удаления от поверхности раздела с несверхпроводящим полукогерентным включением, преимущественно за счет дислокаций [15].

Отдельно нужно отметить, что исходные деформации должны релаксировать по мере удаления от включения достаточно быстро, так как возникали в процессе роста сверхпроводника и включений, когда кинетические затруднения были невелики, и атомы могли занять наиболее энергетически выгодные положения. А наиболее выгодным по энергии положением является то, при котором напряжения и деформации присутствуют в минимально возможной области образца, так как при этом большая часть образца остается в исходном состоянии и не содержит дополнительной энергии, запасенной в виде упругих деформаций. Однако, кинетика релаксации напряжений, возникающих при окислении

сверхпроводника, затруднена малой скоростью диффузионных процессов ниже температуры Гаммана. При окислении параметр c ячейки ВТСП уменьшается, но вблизи границ с включением это происходит в меньшей степени, чем в объеме. В переходной области, примыкающей к границе с несверхпроводящим полукогерентным включением, сверхпроводящие характеристики (T_c и j_c) должны, по-видимому, изменяться по мере удаления от интерфейса вдоль плоскости ab .

Напряжения в плоскости ab также изменяются в процессе окисления ВТСП. При контакте ВТСП с веществом кубической симметрии вместо параметров a и b , различающихся примерно на 1,7%, стоит рассматривать средний между ними параметр, равный 0,38521 нм. Он всего на 0,15% меньше, чем параметр a тетрагональной ячейки до окисления. Таким образом, деформации по направлениям a и b , возникающие в процессе окисления, на критическую температуру и критическую плотность тока влияния практически не оказывают. Что касается степени, в которой сверхпроводник оказывается напряжен в плоскости ab под действием включений, то она более значительная.

Для прямого экспериментального изучения влияния деформаций в плоскости ab сверхпроводника на его критическую температуру коллективом немецких авторов был разработан и успешно использован метод, связанный с выращиванием с-ориентированного ВТСП на поверхности неполяризованного сегнетоэлектрика с последующей поляризацией сегнетоэлектрика [85]. В качестве сегнетоэлектрика использовался (001)-ориентированный $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT). Напряжение прикладывалось перпендикулярно поверхности сегнетоэлектрика с использованием в качестве электродов сверхпроводника и металлического электрода на противоположной поверхности (рис. 2.9.1), что вызывало его деформацию в направлении, перпендикулярном поверхности раздела сегнетоэлектрика и ВТСП, что, в свою очередь, приводило к деформациям противоположного знака в плоскости раздела сегнетоэлектрика и ВТСП, совпадающей с плоскостью (ab) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

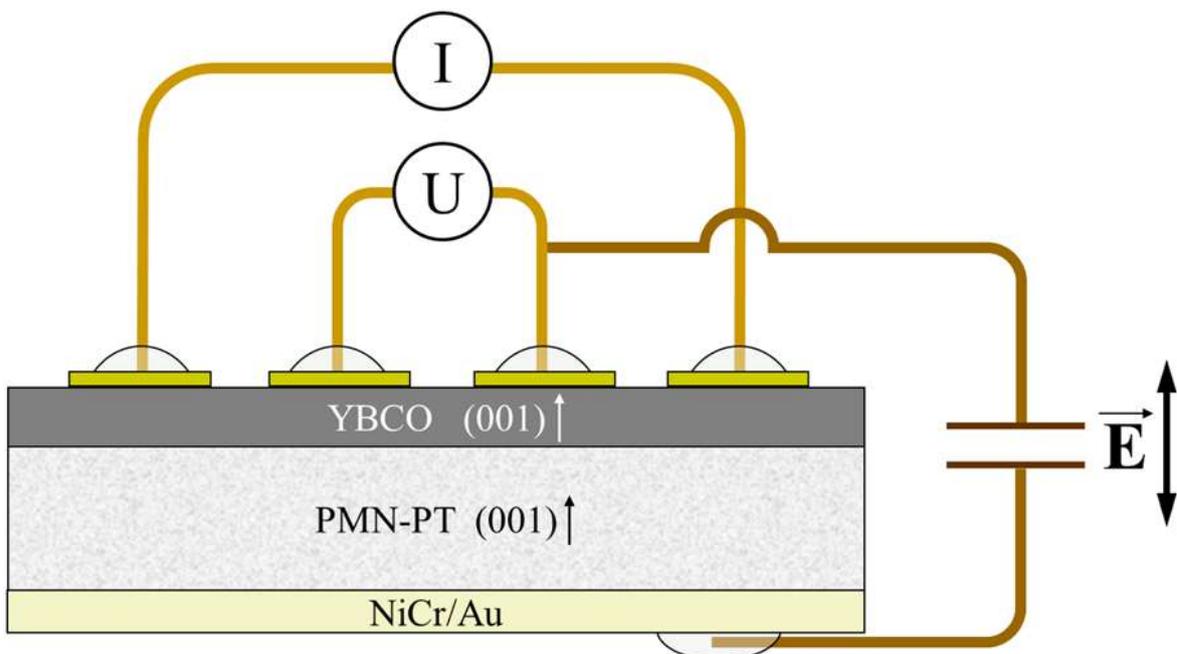


Рис. 2.9.1. Схема установки для измерения зависимости критической температуры от деформации, создаваемой пьезоэлектриком [85].

Авторами работы [85] установлено, что для составов с различной кислородной нестехиометрией критическая температура изменяется на величину 0,75 К – 4 К на каждый процент деформации, причем сжатие в плоскости *ab* приводит к повышению критической температуры. К сожалению, вышеописанный метод позволял оперировать только с деформациями, ограниченными 0,1%.

Рассматривая рассогласование параметров ЭЯ ВТСП с включениями Y_2O_3 , $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$, составляющие 8,85%; 14,17% и -2,67%, соответственно, можно сделать вывод, что первые два вещества оказывают растягивающее действие на решетку ВТСП в плоскости *ab*, а $BaCeO_3$, напротив, сжимающее. Растяжение должно значительно ухудшать свойства сверхпроводника в пограничной области ВТСП, тогда как сжатие, наоборот, должно повышать T_c и j_c .

Описанные выше деформации и напряжения, вероятно, релаксируют достаточно быстро по мере удаления от границы, так как возникли в процессе высокотемпературного роста материала. В работе [42] отмечается также, что в процессе окисления ВТСП частицы включения испытывают деформацию растяжения в плоскости подложки, вызванную сжатием в направлении, перпендикулярном подложке, что может сказаться и на параметрах *a* и *b* сверхпроводника. Увеличение параметра ЭЯ включений $BaZrO_3$ в

плоскости подложки при окислении окружающей их ВТСП-матрицы составляет значительные 1,3%. Это говорит о большой деформации сжатия включений перпендикулярно плоскости подложки, и соответствующей деформации растяжения матрицы вдоль оси c , что может значительно снизить T_c (а следовательно, и критическую плотность тока). Для $BaCeO_3$ и Y_2O_3 деформации решетки включений в плоскости подложки составляют всего 0,1-0,2%, и встречные деформации матрицы оказывают намного меньшее влияние на ее сверхпроводящие свойства.

Что интересно, для образцов, допированных цератом бария, наблюдалось снижение T_c , возрастающее по мере увеличения концентрации включений [39, 44]. Оно может быть связано как с уже описанными механическими напряжениями, так и с частичным замещением меди в ВТСП на церий. Косвенным подтверждением наличия обмена катионами является изменение объема элементарной ячейки включения.

Как было описано выше, существует некоторое количество работ по деформированию самой фазы $RBa_2Cu_3O_{7-x}$. Однако в настоящее время наиболее широко изучено влияние деформаций не самой ВТСП-фазы, а ленты со сверхпроводящим покрытием [45, 86-87]. Возможно, это связано с большим практическим значением данного вопроса, например, при изготовлении мощных магнитов, при своем функционировании генерирующих весьма значительные ponderomotorные силы, вызывающие их деформацию. Но, в то же время при постановке этих экспериментов остается неизвестным, каким именно деформациям подвергается слой сверхпроводника, насколько равномерно они распределены и каков механизм их влияния на изменение критического тока. Отмечено, что при изучении образцов ВТСП-ленты в собственном поле происходит уменьшение критического тока, причем как при сжатии, так и при растяжении образцов. В случае, если образец подвергается деформации, находясь в перпендикулярном ленте магнитном поле порядка 0,1-1 Тл, то при деформациях, как растяжения, так и сжатия, критический ток возрастает на 7-10% относительно критического тока недеформированного образца. Такой эффект наблюдается в определенном интервале деформаций, имеющем, в зависимости от величины индукции магнитного поля, различную протяженность, но в любом случае составляющую порядка десятых процента деформации [86] (Рис. 2.9.2). В данной работе отмечается обратимость данного эффекта. Вероятно, эффект связан с обратимым распространением локальных механических напряжений, возникающих около дефектов. Эти напряжения могут приводить к выходу из сверхпроводящего состояния некоторых участков образца,

приобретающих свойства центров пиннинга; однако механизм положительного влияния напряжений по-настоящему не изучен.

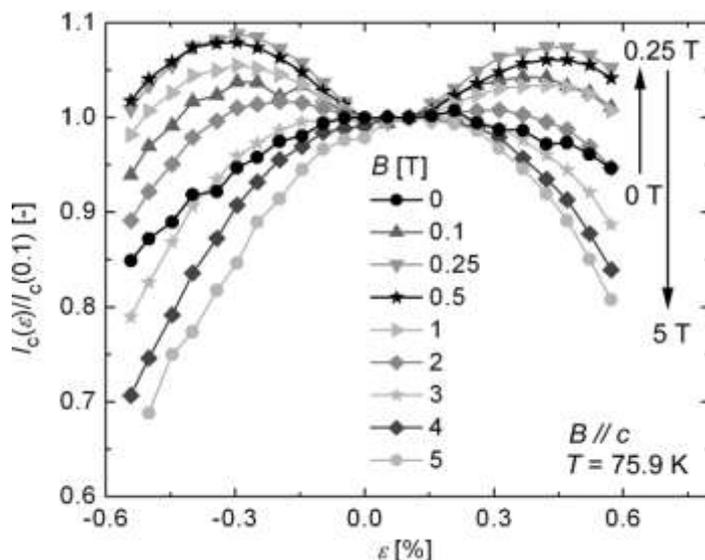


Рис. 2.9.2. Зависимость критического тока деформированного образца (нормированного на критический ток недеформированного образца) от степени деформации [86].

2.10. Проблемы промышленного получения ВТСП с ИЦП и пути их решения

Как уже было описано выше, в *in situ* методах получения нанокompозитов ВТСП с ИЦП на основе вторых фаз скорость роста тонких пленок является ключевым параметром, определяющим форму включений и их способность к пиннингу перпендикулярного поля, причем высокая скорость снижает пиннинговую способность включений. В связи с этим особый интерес представляют достижения групп, получающих тонкопленочные нанокompозиты с ИЦП на лентах в масштабах, близких к промышленным, так как это требует проведения процессов роста с высокими скоростями. Наибольших успехов в этом достигли группа Сельваманикама (Техасский Центр Сверхпроводимости), осаждающая слои $(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_7-BaZrO_3$ методом MOCVD на ленты длиной порядка десятков и сотен метров при скорости роста пленок до 200 нм/мин [39, 40, 46-49, 88-90], и группа японских ученых из компании Fujikura [52, 53]. Последние используют метод импульсного лазерного осаждения для получения композитов различного состава $REBa_2Cu_3O_7-BaMO_3$, где $RE=Y,Gd, Sm, Eu, M=Zr, Hf, Sn$ и необычную PLD-установку с горячими стенками [91].

2.11. Выводы из литературного обзора

В заключение данного обзора, необходимо сказать, что, с одной стороны, многие закономерности пиннинга для ВТСП уже установлены и успешно используются, благодаря чему достигнуты значительные результаты по улучшению сверхпроводящих свойств в магнитных полях. Но, с другой стороны, эта область научных и технологических знаний пока не имеет обоснованного подхода как к выбору составов композитов, так и к технологии введения искусственных центров пиннинга. В отношении трактовки эффектов и физических механизмов пиннинга нет полной однозначности.

Важно отметить, что в зависимости от условий работы данного образца ВТСП (температуры, модуля и направления индукции магнитного поля) оптимальными оказываются различные составы, размеры, формы и концентрации вводимых включений, которые с другой стороны тесно связаны с используемыми методами синтеза нанокompозитов ВТСП-примесная фаза.

Тем не менее, исследователи сходятся во мнении, что в особом внимании нуждаются СП свойства лент в перпендикулярном к поверхности образца магнитном поле: с одной стороны, это – часто встречающееся условие практического применения ВТСП-лент, а с другой – ориентация поля, наиболее сильно снижающая критический ток в силу специфики естественных центров пиннинга. Для улучшения свойств в перпендикулярном поле нужно создавать протяженные вдоль оси c сверхпроводника дефекты. Ими могут быть либо радиационные дефекты (создание которых сложно и требует отдельной технологической стадии, кроме того, есть информация о недолговечности таких дефектов), либо включения несверхпроводящих перовскитных фаз, способных расти в виде нанокolonн. Для обеспечения колончатого роста включений подходят не все методы синтеза, а только те, в которых рост пленки ВТСП происходит последовательно от подложки к поверхности (MOCVD, PLD, магнетронное напыление), тогда как методы, в которых формирование кристаллических фаз ВТСП и включений идет одновременно по всей толще композита (CSD, RCE), очевидно, для такой задачи не пригодны. Кроме этого, для обеспечения именно колончатого роста перовскитов важен правильный подбор условий синтеза, в первую очередь, температуры и скорости роста.

3. Экспериментальная часть

Объектом данного исследования являются тонкопленочные нанокompозиты на основе $GdBaCuO$ с включениями цирконата и станната бария, а также на основе $YBaCuO$ с такими же включениями. Первые получены методом PLD, вторые – методом MOCVD.

3.1. Синтез методом PLD пленок $GdBaCuO$ с включениями $BaSnO_3$ и $BaZrO_3$.

Синтез пленок $GdBaCuO$ осуществляли на полупромышленном оборудовании для импульсного лазерного осаждения, используемом компанией СуперОкс-Япан для изготовления товарных образцов, оснащенном серийным эксимерным лазером Leep 130C (фирмы Coherent) на смеси Хе-Сl. Длина волны излучения 308 нм. Частота пульсирования варьировалась между 100 и 200 Гц, энергия импульса составляла 695-730 мДж.

Установка предназначена для осаждения ВТСП на движущуюся ленту-подложку. При каждом проходе через установку лента делает 5 витков через зону осаждения длиной 105 мм (рис. 3.1.1). Скорость движения ленты составляет 30-60 м/ч, и при получении образцов, как правило, делается 3 или 5 проходов. При этом толщина полученной пленки составляет 1-1,5 мкм. Установка позволяет осуществлять перемотку ленты в обоих направлениях совершенно эквивалентным образом. Обе катушки приводятся в действие сервомоторами. При этом сервомотор, вращающий катушку, с которой лента в данный сматывается, работает в режиме тормоза, регулируя натяжение. Сервомотор со стороны приемной катушки обеспечивает перемотку ленты с заданной скоростью и на заданное расстояние. Для поддержания постоянства скорости перемотки ленты через зону осаждения при изменении диаметра катушек по мере изменения количества намотанной на них ленты использовались два энкодера, соединенных с роликами, по которым лента проходит по пути между катушками и зоной осаждения.

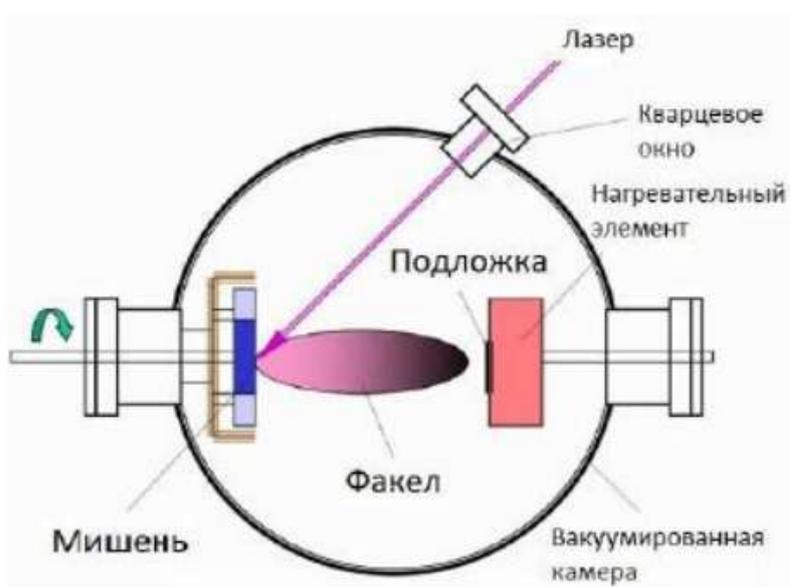
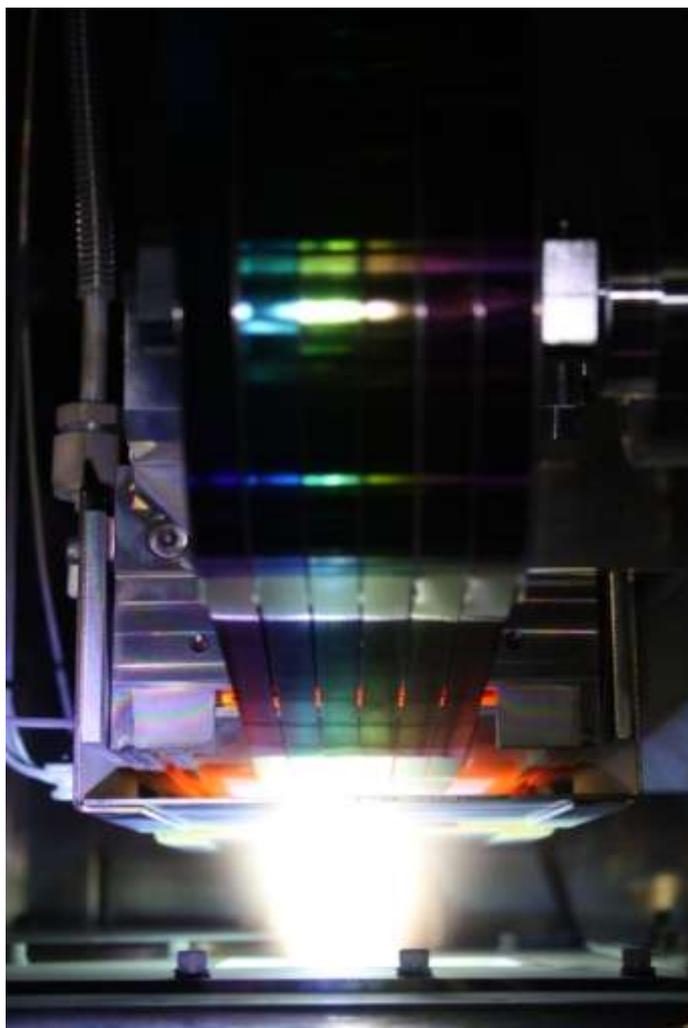


Рис. 3.1.1. Вид используемой PLD-установки изнутри (сверху) и общая схема установок PLD (снизу).

Для обеспечения эпитаксиального роста ВТСП лента нагревается в зоне осаждения за счет горячего столика, имеющего температуру до 1070°C. Столик содержит 5 независимо нагреваемых зон, каждая из которых содержит термопару, резистивный нагревательный элемент из карбида кремния и управляется контроллером температуры с обратной связью. Передача тепла от нагревательных элементов пластине столика осуществляется за счет излучения, а от пластины ленте – за счет теплопроводности при механическом контакте.

В установке поддерживается давление 50-70 Па, атмосфера состоит из чистого кислорода. Для поддержания нужного давления и чистоты кислорода в установке происходит его одновременная подача в количестве 150 см²/мин и откачка форвакуумным и турбомолекулярным насосами; поддержание заданной величины давления осуществляется при помощи изменения положения заслонки перед турбомолекулярным насосом, управляемой автоматом с обратной связью, получающим информацию с датчика давления емкостного типа. Ввод кислорода осуществляется 2 зоны установки – туда, где происходит напыление и в район окна, через которое в вакуумную систему поступает лазерный луч. Такая конфигурация газовых вводов, с одной стороны, обеспечивает надежное поддержание оптимального давления в зоне распыления и осаждения материала, а с другой, способствует поддержанию чистоты окна, через которое заходит лазерное излучение.

Для распыления использовалась круглая мишень с плоской поверхностью диаметром 300 мм, состоящая из смеси оксидов гадолиния, меди и бария с 10% недостатком бария относительно состава $GdBa_2Cu_3O_7$. При напылении нанокompозитов мишени кроме этой смеси оксидов содержали равномерно распределенные в них добавки перовскитов: $BaZrO_3$ и $BaSnO_3$. Во избежание локального перегрева мишени, а также сквозного протравливания лазером в каком-то одном месте мишень непрерывно вращалась во время осаждения. Для расширения зоны осаждения лазерный луч непрерывно перемещался по поверхности мишени при помощи двух отклоняющих зеркал, приводимых в движение сервоприводами по определенной программе. Это также позволяло увеличить площадь распыляемого участка мишени. Для дополнительного увеличения площади, с которой производилось распыление, мишень передвигали таким образом, чтобы зона распыления поочередно приближалась к центру вращения мишени и отдалялась от него. Для удобства проведения экспериментов установка содержала 2 мишени и механизм их смены в процессе осаждения.

Расстояние между мишенью и лентой-подложкой в подавляющем большинстве случаев поддерживалось равным 70 мм, в отдельных случаях оно увеличивалось до 80 мм. Такой выбор типичного расстояния между мишенью и подложкой позволял осуществлять так называемое осаждение внутри плазменного факела (видимого глазом и состоящего из частиц мишени, выбитых лазерным излучением, рис.3.1.1). Преимуществом осаждения внутри факела является подлет к растущей поверхности активированных частиц, позволяющий минимизировать кинетические затруднения роста даже при больших скоростях осаждения.

Вышеописанная установка предназначена для выполнения производственной программы получения лент протяженностью до 400 метров. При этом длина образцов ограничивается вытравливанием мишени и нарастанием оксидного конденсата на различных внутренних поверхностях установки. Совершенно неприемлемым является отшелушивание конденсата с этих поверхностей, чреватое падением сколовшихся кусков на мишень и созданием помех для дальнейшего ее распыления. Для исследовательских целей проводилось осаждение образцов длиной 5 метров – длины, с запасом достаточной для всех запланированных исследований. Длина заправочного конца перед/между/после образцов составляла при этом порядка 10 метров.

Осаждение пленок GdBaCuO и нанокompозитов на их основе осуществлялось на ленты-подложки из сплава хастеллой C276, покрытые системой буферных слоев $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{хастеллой}$. Текстура формировалась в слое оксида магния во время его магнетронного осаждения, сопровождаемого облучением пучком ионов Ar^+ (технология IBAD). Другие буферные слои, кроме диоксида церия, также осаждались при помощи магнетронного распыления на переменном токе. Диоксид церия, предназначенный для постепенного улучшения текстуры по мере роста пленки и имеющий заметно большую (100-200 нм) толщину, чем остальные буферные слои, наносится не при помощи магнетрона, а посредством импульсного лазерного осаждения в силу большей скорости роста пленок в данном методе.

После нанесения слоя ВТСП ленту покрывали серебром при помощи магнетронного распыления на постоянном токе (2 мкм с лицевой стороны, 0,25 мкм с обратной), а затем подвергали окислительному отжигу для перевода GdBaCuO из несверхпроводящей тетрагональной фазы в сверхпроводящую орторомбическую. Окислительный отжиг осуществлялся в 1 атмосфере чистого кислорода по сложной

программе: нагрев до 420°C в течение 2 часов, выдержка при 420°C в течение 5 часов, охлаждение до 300°C за 10 часов, выдержка при 300°C в течение 5 часов с последующим самопроизвольным остыванием печи.

3.2. Синтез методом MOCVD пленок YBaCuO с включениями BaSnO₃ и BaZrO₃.

Образцы на основе YBaCuO изготавливались путем химического газофазного осаждения. Установка (Рис. 3.2.1) предназначена для осаждения на протяженные ленты подложки, но является установкой лабораторного масштаба. Зона осаждения содержит только 1 виток ленты. Протяженность зоны осаждения составляет примерно 18 см. Скорость перемотки ленты: 3,6-14,4 м/ч, при этом количество проходов, как правило, составляет 3 или 5, что дает 1-1,5 мкм толщины. Механизм перемотки ленты устроен следующим образом: одна из катушек оснащена шаговым двигателем, который отвечает за перемещение ленты на заданное расстояние и с заданной скоростью. Вторая катушка оборудована асинхронным двигателем, создающим постоянный натяг. В итоге, при перемотке в одну сторону катушка с шаговым двигателем тянет с контролируемой скоростью, а катушка с асинхронным двигателем постепенно отпускает ленту, при этом асинхронный двигатель, работая в качестве тормоза, обеспечивает натяг с целью прижима ленты к поверхности горячего столика для обеспечения достаточного ее прогрева. При перемотке в противоположную сторону асинхронный двигатель тянет на себя ленту и обеспечивает ее намотку на “свою” катушку, а шаговый двигатель отпускает ленту с противоположной стороны в контролируемом количестве и с контролируемой скоростью. Так как каждый оборот радиус намотки катушки изменяется на толщину ленты, частота вращения шагового двигателя варьируется по определенной программе для компенсации связанного с этим изменения скорости перемотки ленты. Этот метод поддержания скорости перемотки менее эффективен, чем использование энкодера как в установке PLD, так как реальная толщина ленты может немного отличаться от предполагаемой и при намотке большого количества слоев ленты на катушку такая компенсация может работать некорректно. Но на данной установке работа ведется со значительно меньшими количествами ленты: предел длины образца составляет около 10 метров и связан с тем, что заканчивается таблетка прекурсора, а пути откачки газов загрязняются неразложившимся и недоразложившимся прекурсором. Строго говоря, при такой длине лент и диаметре ступицы катушки 100 мм успевает намотаться около 30 слоев ленты, имеющей толщину до 100 мкм, то есть диаметр изменится всего примерно на 3 мм или

3%, чем можно пренебречь, но данная система, разработанная “на вырост”, не создает никаких проблем и потому используется. Мы синтезировали экспериментальные образцы длиной 20 см, располагая между ними 80 см транспортной ленты, занимающих всю горячую зону установки и позволяющих менять условия осаждения между последовательно получаемыми образцами без отключения и охлаждения установки.

В данной установке в процессе работы поддерживается давление 3,5 мбар, из которых 1 мбар приходится на кислород, 2,5 мбар – на аргон. Подача аргона осуществляется в различные части установки: оба питателя, оба испарителя, “газовые шторы” по бокам от зоны осаждения и обе камеры с катушками для перемотки ленты с постоянной величиной потока, поддерживаемой при помощи регуляторов расхода газов Bronkhorst и РРГ-12. Кислород добавляется к переносимой аргоном смеси паров прекурсоров в горячих линиях, после смешения газовых потоков от двух испарителей. Откачка системы осуществлялась форвакуумным насосом системы «Рутс», обладающим высокой производительностью. Для поддержания постоянного давления использовалась система с автоматически управляемой заслонкой фирмы VАТ, давление измерялось с помощью датчика фирмы Barotron.

Лента-подложка нагревалась в зоне осаждения длиной 15 см при контакте с горячим столиком, разогретым до 930-1000°С. Проходя через зону осаждения, лента соприкасалась с пластиной из жаропрочной нержавеющей стали, в толщу которой вмонтирована хромель-алюмелевая термопара, использовавшаяся для измерения температуры и управления мощностью нагревателя, выполненного в виде плоского меандра из полосы фехраля толщиной 1 мм. Управление мощностью, подаваемой на меандр источником постоянного тока, осуществлялось измерителем-регулятором температуры Termodat по PID-закону с автоматически настраиваемыми коэффициентами. Использование постоянного тока связано с тем, что для обеспечения той же средней мощности на переменном токе в течение каждого цикла на доли секунды приходилось бы достигать в $\sqrt{2}$ раз большего значения тока и напряжения, что с большей вероятностью могло бы привести к пробое нагревательного элемента на близко расположенные элементы корпуса через разреженную атмосферу внутри установки.

Исходные вещества подавались в виде соответствующих дипивалоилметанатов. Прекурсор бария, кроме дипивалоилметанатных анионов, содержал нейтральный лиганд diglyme для насыщения координационной сферы крупного катиона бария, склонного

иметь координационное число 7. В качестве прекурсора олова в части экспериментов использовался ацетат олова (2+) вместо его диваловалоилметаната – олово окислялось до Sn(4+) при разложении ацетата и последующем формировании BaSnO₃. Все эти компоненты смешивали в виде порошков, совместно перетирали в кофемолке и прессовали в таблетку диаметром 30 мм при нагрузке 60 кг. Соотношение Y, Ba, Cu в таблетке отличалось от стехиометрического для компенсации инконгруэнтности процесса MOCVD. Таблетка помещалась в питатель, стачивающий ее с торца в испаритель, нагретый до 350°C. Регулирование скорости подачи прекурсора велось за счет изменения скорости движения поршня, выталкивающего таблетку из цилиндрической гильзы в направлении ножа, с частотой около 1 Гц движущегося возле торца гильзы и стачивающего все попадающее под него, после чего сточенная порция прекурсора падала в испаритель, расположенный под торцом гильзы, где сублимировалась, нагреваясь от дна испарителя. В зону осаждения пары прекурсоров поступали по нагретым до 200-300 градусов по шкале Цельсия горячим линиям. Нагрев испарителя и горячих линий осуществлялся за счет того, что они обмотаны нагревательным проводом. Для контроля температур использовались хромель-алюмелевые термопары, подающие сигнал на пятиканальный измеритель-регулятор температуры Термодат, варьировавший силу тока через участки нагревательного провода. Распределение газовых потоков осуществлялось таким образом, чтобы пары прекурсора не попадали обратно в питатель, где они бы неизбежно конденсировались, загрязняя множество холодных поверхностей. Таким же образом осуществлялась защита камер с катушками ленты.

При введении перовскитных добавок применялось 2 подхода: добавление прекурсора циркония или олова, а также дополнительного количества прекурсора бария непосредственно в основную таблетку и использование двух таблеток (одна для ВТСП, вторая для цирконата или станната). При использовании двух таблеток одновременно применяются два питателя и два испарителя, а прекурсоры смешиваются уже в виде паров по пути в зону осаждения. Это является особенностью данной установки, приобретенной после модернизации и позволяющей в рамках одного эксперимента напылять ВТСП разных составов.

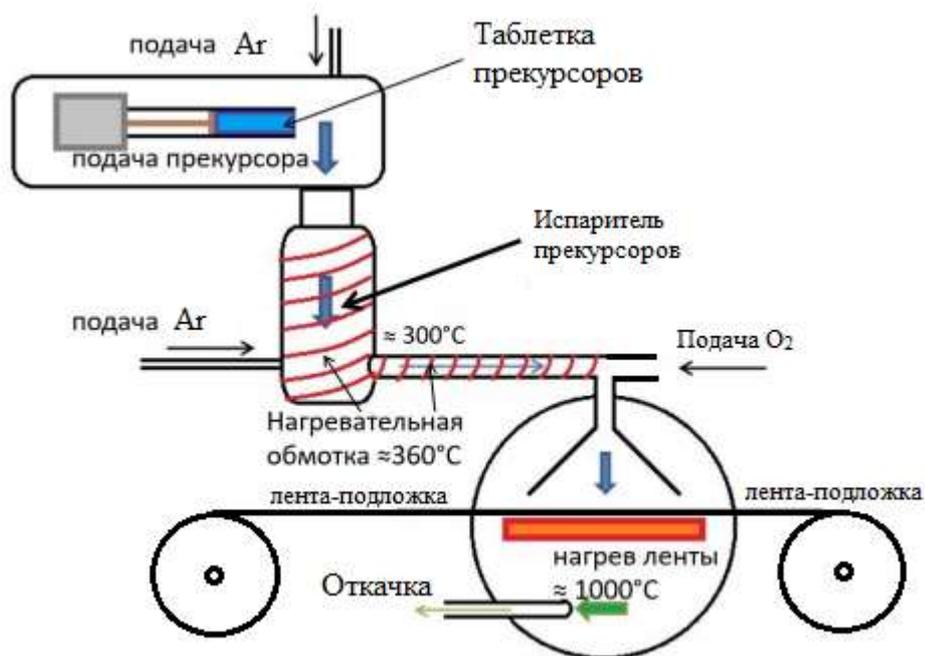
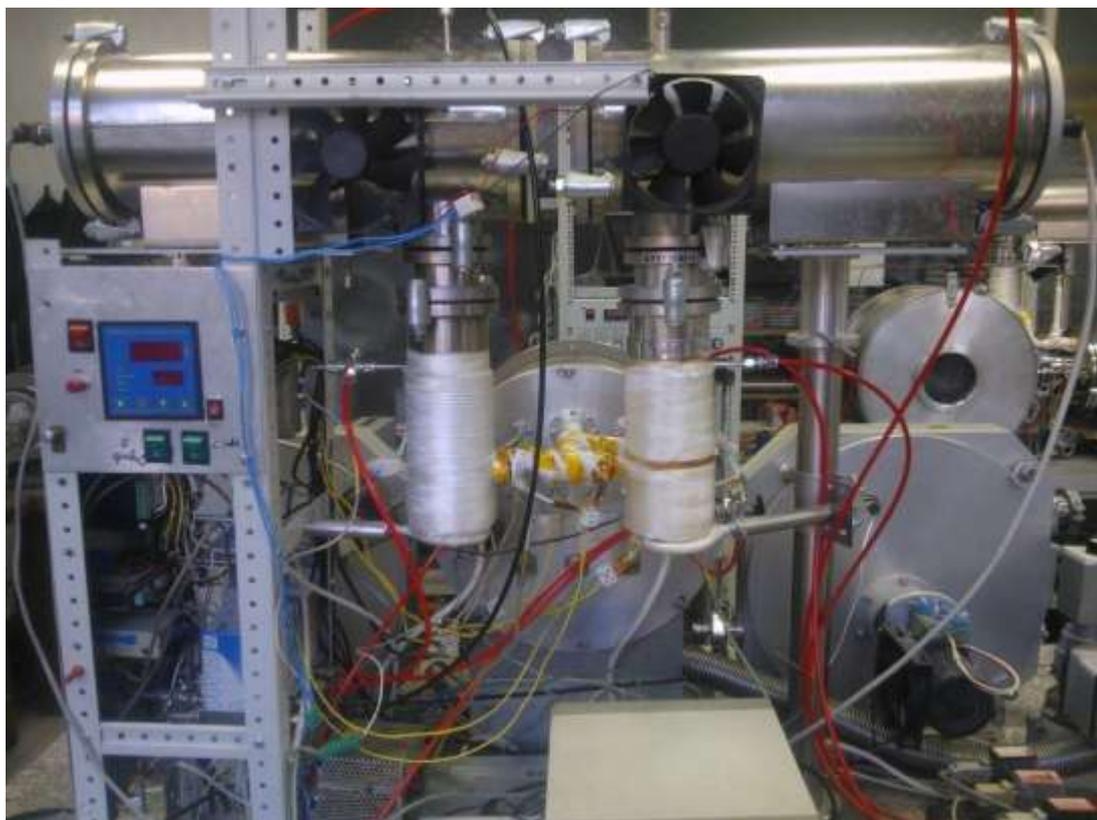


Рис. 3.2.1. Внешний вид используемой MOCVD-установки (сверху) и ее принципиальная схема (снизу).

В дальнейшем на образцы напыляли магнетронным методом слой металлического серебра 1-2 мкм с лицевой и 0.25-1 мкм с обратной стороны. Окислительный отжиг

проводили в течение 2 часов при 500°C с самопроизвольным экспоненциальным остыванием, процесс осуществляли в атмосфере чистого кислорода.

3.3. Методы анализа

Рентгено-дифракционный анализ

Рентгено-дифракционный анализ проводили с использованием 5-кружного дифрактометра Rigaku SmartLab с источником мощностью 9 кВт с вращающимся медным анодом. Данный дифрактометр специально предназначен для текстурных исследований тонких пленок, для чего оборудован гониометром с дополнительными степенями свободы вращения образца. Съемку проводили в геометрии параллельного пучка с применением германиевого монохроматора (излучение $\text{CuK}\alpha 1$). Применялись режимы $2\theta/\omega$ - (для определения фазового состава образца и уточнения параметров кристаллической решетки ВТСП и включений в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, то есть для основной части ВТСП – параметра c), ω - (для определения остроты текстуры матрицы и включений вне плоскости поверхности подложки), ϕ -сканирования (для определения и количественного описания текстур ВТСП-матрицы и включений в плоскости подложки) и сканирования скользящим пучком (для измерения параметров решетки ВТСП-матрицы и включений в направлении, параллельном поверхности пленки, то есть для основной части ВТСП – параметра a и b).

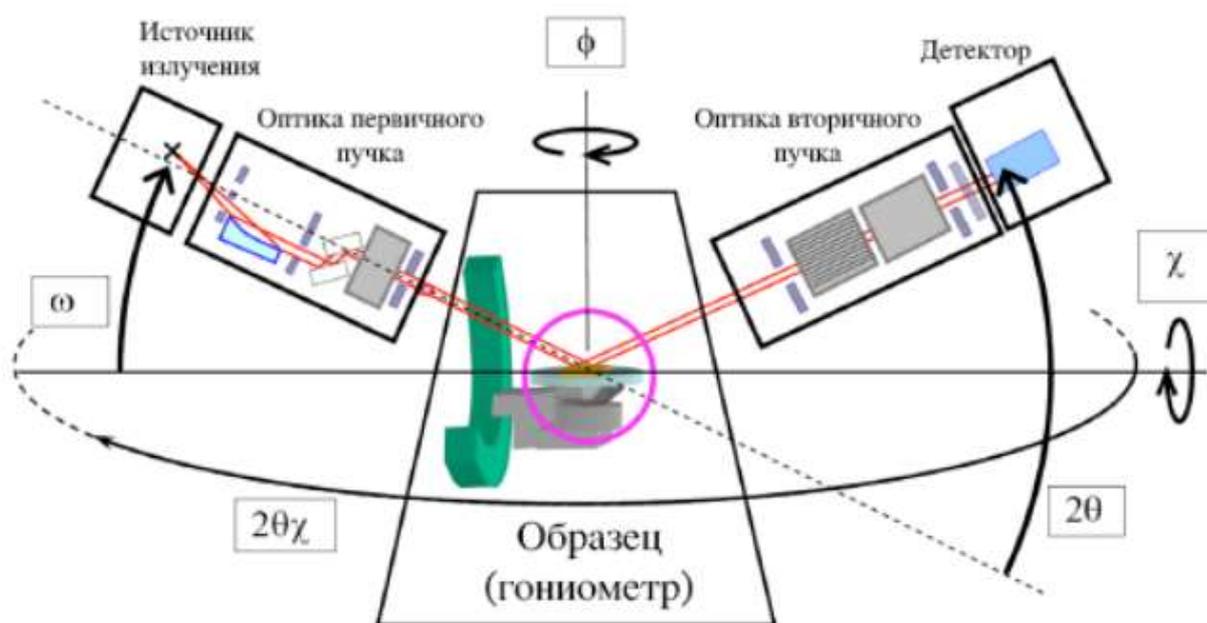


Рис 3.3.1. Принципиальная схема дифрактометра Rigaku SmartLab.

Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Растровая электронная микроскопия осуществлялась на микроскопе Carl Zeiss Evo 50 с приставкой для энергодисперсионного рентгено-спектрального элементного микроанализа (РСМА) фирмы IXRF-systems. Остаточное давление в камере составляло 10^{-2} Па. Для съемки РЭМ использовалось ускоряющее напряжение 10 кВ, для съемки РСМА ускоряющее напряжение поднималось до 30 кВ. Методом РЭМ анализировалась морфология поверхности пленок ВТСП с целью обнаружения примесных фаз и *a*-ориентированных зерен. Распознавание вышеописанных объектов становится возможным благодаря их специфической форме, в частности, *a*-ориентированные зерна имеют вид вытянутых прямоугольников, а плохо закристаллизованные частицы оксидов меди характеризуются неправильной формой со скругленными краями. Для измерения толщины сверхпроводящих пленок также применяли метод РЭМ поперечного среза образцов. Для этого лента перерезали ножницами, что приводило к растрескиванию и частичному отслоению пленки ВТСП от буферных слоев на ближайших к срезу 10-30 мкм. Таким образом, становился видимым скол пленки ВТСП (как правило, на каждом кадре становилось видимым несколько сколов). В дальнейшем данные по нескольким сколам усредняли.

Разрешения РЭМ и РСМА не хватает для наблюдения наноразмерных пиннингующих включений, так что РСМА в нашем случае можно считать интегральным методом, анализирующим средний состав пленки. Для повышения достоверности анализа исследовали 5 точек в разных областях образца, данные с которых усреднялись.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для подтверждения и уточнения данных, полученных методом РСМА, а также данных о толщине пленок использовалась масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой, производимая на масс-спектрометре Perkin-Elmer ELAN DRC-II. Для этого мы растворяли образцы тонкопленочных нанокompозитов, не покрытые слоем серебра, в концентрированной азотной кислоте (металлическая подложка и буферные слои при этом не растворялись, смывался только слой нанокompозита на основе ВТСП). После чего раствор разбавляли дистиллированной водой до адекватно воспринимаемых прибором концентраций элементов. Соотношение между концентрациями элементов позволяло

характеризовать состав образцов, а сами концентрации, с учетом знаний о площади пленки, количестве раствора и степени разбавления позволяли определять толщину.

Измерения критических токов

Выбор репрезентативных участков осуществлялся путем анализа распределения криттока по длине образцов на основе данных о захвате магнитного потока (установка “Суперскан”) и на основе данных об экранировании магнитного поля (установка Tapestar).

Обе установки работают в режиме лентопротяжки. Принцип действия первой из них следующий: (рис. 3.3.2) лента, прошедшая через емкость с жидким азотом и охлажденная до сверхпроводящего состояния, проходит между полюсами магнита с индукцией 0.5 Тл и захватывает магнитный поток, что выражается в наведении петли (по одному краю сверхпроводящего слоя ток идет вперед, по второму – в обратном направлении, а изменяет направление на краю сверхпроводящей области – или в конце образца или в месте выхода образца из жидкого азота, при наличии неоднородностей, например, областей с меньшей величиной критического тока “разворачивается” часть тока) критического тока в соответствии с моделью Бина. После прохождения между полюсами магнита лента проходит через гребенку из 9 датчиков Холла, измеряющих магнитное поле наведенных токов, на основании чего рассчитываются сами величины наведенных токов.



Рис. 3.3.2. Установка “Суперскан”.

В установке Tapestar лента, находясь в жидком азоте, проходит под магнитом, подвергаям ленту воздействию перпендикулярного магнитного поля величиной 50 мТл,

а с противоположной от магнита стороны ленты находится гребенка из 15 датчиков Холла, измеряющая магнитное поле, прошедшее через ленту, на основании чего определяется способность данной ленты экранировать магнитное поле, пропорциональная критическому току. Важной дополнительной возможностью этой установки является исследование распределения плотности критического тока по ширине ленты на основании различия показаний датчиков Холла, находящихся под разными местами ленты. Оба этих метода после градуировки претендуют на измерение критического тока в нулевом (точнее, собственном) магнитном поле. Вообще говоря, это не совсем верно, так как в данных измерительных установках лента находится во внешнем магнитном поле, а соотношение между критическим током в поле и без поля отличается (собственно, в измерении этих соотношений и состоит конечная цель работы). Но, в силу того, что магнитные поля в данных установках достаточно малы, в некотором приближении таким допущением пользоваться можно. Но в целом, применяя данные методы, мы решали задачу выявления дефектных (нерепрезентативных) участков образцов, чтобы дальнейшие более количественные исследования проводить на репрезентативных участках образцов иными методами. Дополнительное достоинство описанных методов состоит в возможности проведения оперативных, хотя и не вполне точных, измерений уровня критического тока.

При 77 и 65 К в полях 0-8 Тл проводились транспортные измерения критического 4-контактным методом с использованием критерия 1 мкВ/см. Данные измерения в зависимости от места получения образцов и поставленных перед измерениями задач проводились на различных установках с одинаковой принципиальной схемой: участок ленты помещается в жидкий азот, ток вводится и выводится через пару массивных токовых контактов, на некотором удалении от них между ними располагается пара более компактных потенциальных контактов. Источник постоянного тока осуществляет развертку тока через образец с постоянной скоростью. При этом напряжение между потенциальными контактами измеряется нановольтметром, как правило, фирмы Keithley, при этом получающаяся вольт-амперная характеристика записывается на имеющийся в составе установки компьютер, при превышении напряжением заданного порога подача тока через образец отключается. Затем, в зависимости от расстояния между потенциальными контактами, в соответствии с критерием 1 мкВ/см выбирали соответствующее напряжение и за критический ток принимали величину тока, создающего такое напряжение. При рутинных измерениях использовали установку с прижимными контактами, позволяющую измерять критический ток в собственном поле и

в поле постоянного магнита 0,5 Тл, направленном перпендикулярно поверхности образца и направлению тока. Использование прижимных контактов значительно проще, но они имеют большее сопротивление в сравнении с припаиваемыми, что может приводить к некоторому разогреву образца и не совсем правильному измерению критического тока из-за завышенной температуры. Также припаиваемые контакты компактнее прижимных, что дает преимущество при необходимости поместить образец и контакты внутри катушки, создающей внешнее магнитное поле. Для припаивания контактов и лучшей стабилизации образцы предварительно покрывались слоем меди толщиной 20 мкм при помощи гальванического осаждения. В установке для измерения критического тока при 65 К соответствующая температура создавалась путем откачки паров азота для снижения его температуры кипения из-за пониженного давления.

При температурах 4-77 К критические токи в полях 0-14 Тл рассчитывали по результатам измерений петель гистерезиса намагниченности. Данный метод является косвенным и его результаты могут отличаться от критических токов, измеренных транспортным методом. Тем не менее, этот метод широко используется, так как обеспечивает экономию дорогостоящего жидкого гелия по сравнению с 4-контактными измерениями и не требует ни мощных источников тока, ни токовыводов на токи в несколько кА (характерный порядок критического тока при околотегиельевых температурах); этот метод не нуждается в приготовлении мостиков для снижения определяемого критического тока, которое может вносить дополнительные погрешности. Для части образцов использовалась магнетометрическая установка, позволяющая разместить квадратный участок образца 12x12 мм, то есть использовать всю ширину ленты. Для другой части образцов использовалась установка PPMS и максимальный размер образца составлял 4x4 мм, что вынуждало вырезать его из какой-то части образца (ближе к центру или к краю образца по ширине), полагая, что получаемые величины критического тока характеризуют критический ток по всей ширине образца.

Сила пиннинга (нормированная на объем композита ВТСП-примесь) рассчитывалась как произведение критической плотности тока на индукцию магнитного поля.

Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения проводили на микроскопе Titan с полевой эмиссией и ускоряющим напряжением 300 кВ.

Для изготовления образцов для ПЭМ использовали стандартную методику с использованием сфокусированного ионного пучка (FIB) на двулучевом микроскопе Helios Nano Lab 600.

Рентгеновская спектроскопия на краю поглощения (EXAFS+XANES)

Исследование тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения проводили около краев поглощения меди, циркония и олова, регистрируя флюоресценцию образцов при помощи детектора CANBERRA. Обработку спектров, включая их Фурье-преобразование, осуществляли с помощью специализированного ПО Viper. Исследования проводились на линии BM-23 в Европейском центре синхротронного излучения.

4. Результаты исследования и их обсуждение

4.1. Состав нанокompозитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, полученных методом PLD

К моменту начала выполнения данной работы процесс синтеза нелегированных пленок GdBaCuO на лентопротяжной установке PLD уже был оптимизирован, в связи с чем в начале работы автор его освоил и изготовил нелегированные образцы сравнения, после чего перешел к синтезу нанокompозитов. Для синтеза нанокompозитов использовали мишени с равномерно распределенной добавкой 2% масс (что составляет 5% мольных) BaZrO_3 или 2, 3, 5, 7% массовых (что соответствует 4.5, 6.7, 10.8, 14.8% мольных) BaSnO_3 . Методом РФА полученных пленок подтверждено присутствие в них соответствующих кристаллических фаз BaSnO_3 и BaZrO_3 . Согласно данным PCMA, содержание станната бария в пленках нарастает по мере увеличения его содержания в мишени и составляет 4, 6, 12 и 18% мол. Содержание цирконата бария в пленке нанокompозита составило 6% мол. Отсутствие заметных отклонений от оптимального соотношения Gd:Ba:Cu , в том числе при введении добавок BaSnO_3 и BaZrO_3 , устанавливалось методами PCMA и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Мы установили, что, как и предполагалось, после вычитания бария, входящего в состав BaSnO_3 или BaZrO_3 , составы всех образцов попадают в треугольник $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}\text{-CuO}$, что оптимально с точки зрения получения высоких плотностей критического тока.

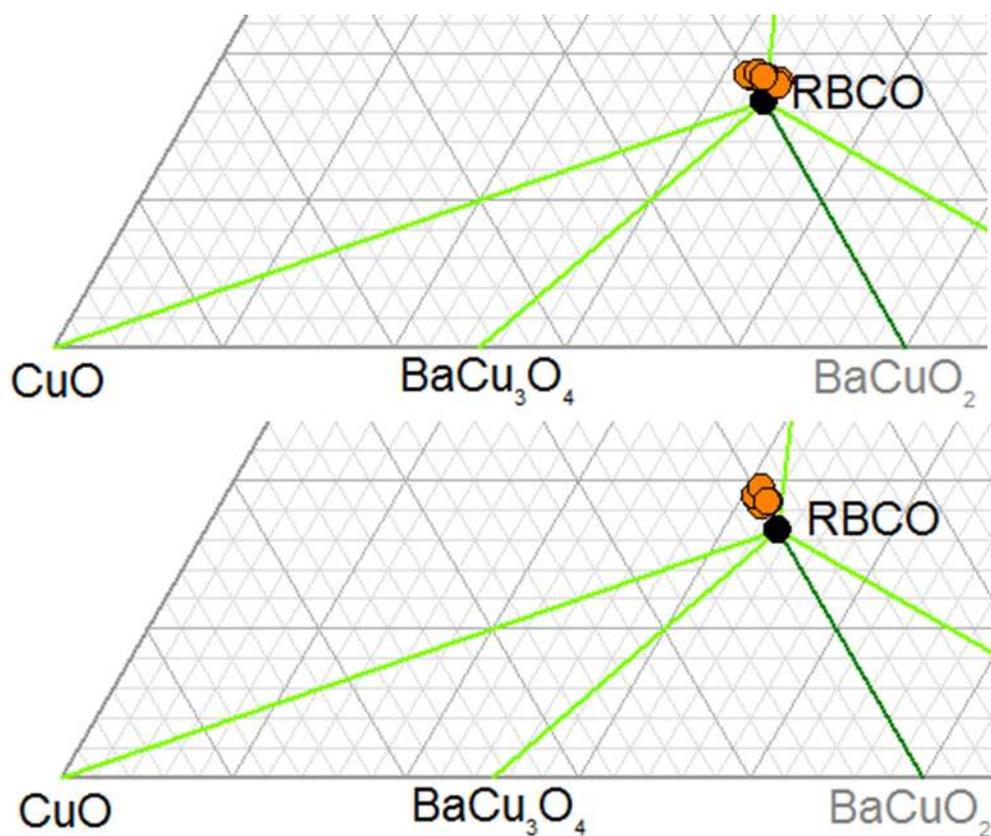


Рис. 4.1.1. Фрагменты треугольников Гиббса в координатах $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ для нанокмполитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$ (сверху) и для данных нанокмполитов за исключением бария, входящего в состав $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$ (снизу).

4.2. Анализ текстуры нанокмполитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, полученных методом PLD. Влияние перовскитной добавки на содержание α -ориентированных зерен матрицы.

Было показано, что введение BaSnO_3 не мешает сохранять двуосную текстуру ВТСП-матрицы (Рис. 4.2.1, 4.2.2), то же самое относится к цирконату бария. Характерные величины остроты текстуры в плоскости подложки (измеряемые как средняя ПШПВ для пиков на кривой ϕ -сканирования) составляют $2,2^\circ \pm 0,19^\circ$ для нелегированных образцов и $2,6^\circ \pm 0,37^\circ$ для легированных. Величины ПШПВ кривых качания представляют собой меру остроты текстуры вне плоскости подложки в направлении прокатки, они составили $1,3^\circ \pm 0,07^\circ$ и $1,4^\circ \pm 0,09^\circ$ для нелегированных и легированных образцов, соответственно. В поперечном направлении, перпендикулярном направлению прокатки, эти величины составили $1,0^\circ \pm 0,05^\circ$ и $1,2^\circ \pm 0,09^\circ$, соответственно. Таким образом, добавление перовскитных включений снижает остроту текстуры ВТСП-матрицы незначительно (на

уровне погрешности определения текстурных показателей), причем величина этого снижения не зависит от состава и концентрации добавок в изучаемом диапазоне. Также было продемонстрировано, что нановключения сами растут в биаксиально-текстурированном состоянии с эпитаксиальным соотношением с ВТСП: $(001)\text{BaSn}(\text{Zr})\text{O}_3 \parallel (001)\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; $[100]\text{BaSn}(\text{Zr})\text{O}_3 \parallel [100]\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Рис. 1, 2). При этом текстура как BaSnO_3 , так и BaZrO_3 отличается меньшей остротой в сравнении с текстурой ВТСП: ПШПВ для φ -сканирования составляет 4.5° и 2° - 2.5° для ω -сканирования. При этом полученные результаты ω -сканирования являются весьма неточными, так как из-за перекрывания рефлексов $(002)\text{BaZr}(\text{Sn})\text{O}_3$ и $(002)\text{MgO}$, а также (111) хастеллоя и сонаправленного расположения кристаллографических направлений $(001)\text{MgO}$ и (001) перовскита, а также (111) для части зерен поликристаллического хастеллоя, при съемке кривой качания невозможно отделить сигнал перовскита от остальных вышеописанных фаз. Результатам φ -сканирования можно доверять в намного большей степени, так как в том диапазоне углов φ , χ и $2\Theta/\omega$, в котором наблюдаются пики на φ -сканировании рефлекса $(101)\text{BaZr}(\text{Sn})\text{O}_3$, рефлексы других имеющихся в образцах фаз отсутствуют. Сравнивая результаты φ -сканирования для BaZrO_3 и BaSnO_3 , можно заметить, что пики BaZrO_3 имеют значительно меньшую интенсивность при близкой концентрации добавок, причины чего будут обсуждены далее.

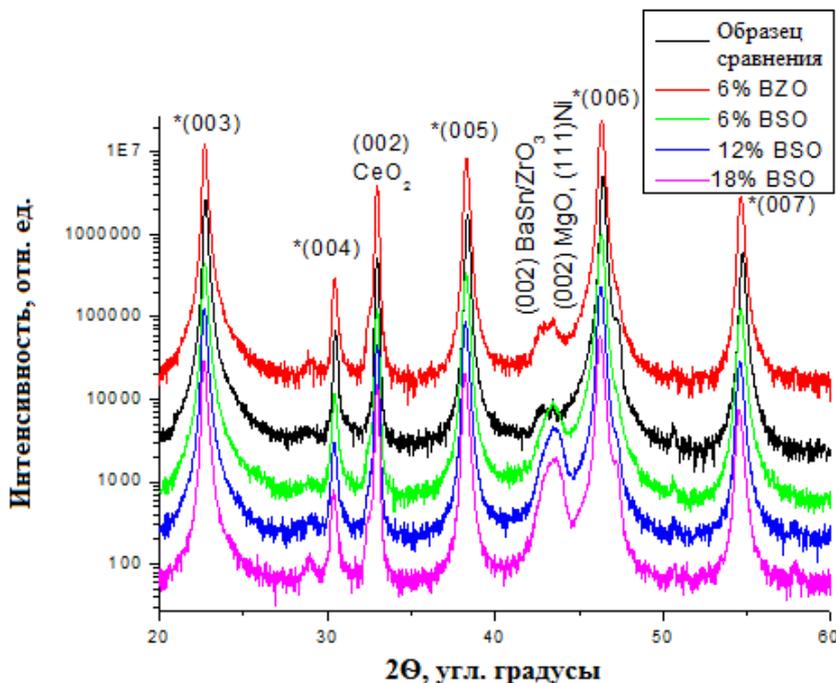


Рис. 4.2.1. РФА пленок GdBaCuO , легированных разным количеством BaSnO_3 .

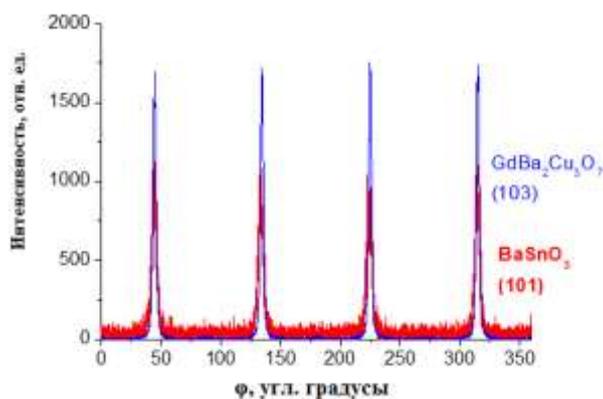


Рис. 4.2.2. Результаты φ -сканирования для рефлексов (103) $GdBaCuO$ и (101) $BaSnO_3$, показывающие взаимную ориентацию кристаллических решеток матрицы и включения в плоскости подложки $[100]BaSn(Zr)O_3//[100]GdBa_2Cu_3O_7$.

По мере увеличения содержания добавок на РФА происходит сдвиг пика (006) ВТСП в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении среднего параметра c элементарной ячейки сверхпроводника из-за полукогерентного сращивания ВТСП с перовскитом, утроенная длина ребра элементарной ячейки которого превышает длину ребра ячейки ВТСП вдоль направления c . Теоретически можно было бы предположить, что причиной изменения параметра решетки ВТСП является замещение какого-то из катионов ВТСП катионами примеси. Замещение Gd^{3+} или Ba^{2+} как цирконием (4+), так и оловом (4+), даже если бы происходило, дало бы эффект прямо противоположный в связи с меньшим радиусом замещающего катиона. Возможный вариант – замещение гадолиния большим по размеру оловом (2+), сопровождающееся увеличением концентрации вакансий для компенсации разности зарядов, дополнительно увеличивающих параметр c ячейки ВТСП. Также возможно частичное замещение меди (2+) оловом (2+ или 4+) или цирконием (4+). Ион Zr^{4+} имеет больший радиус, чем ион Cu^{2+} , но его больший заряд неизбежно бы снизил количество вакансий кислорода, что имело бы противоположное влияние на параметр решетки ВТСП, и именно противоположный эффект, вероятно, бы возобладал. Олово (4+) меньше по размеру, чем медь (2+) и даже меньше, чем медь (3+), вследствие чего возможным представляется увеличение параметра c ячейки ВТСП только при внедрении двухвалентного олова. Так как изменение параметров решетки практически одинаково для ВТСП с добавками станната и цирконата, то основную роль здесь играет именно полукогерентное срастание ячеек, а не замещение одних катионов другими, хотя само замещение вполне может иметь место. Косвенным аргументом в пользу наличия замещения может быть то, что при равных (в пределах погрешности

анализа) концентрациях BaSnO_3 и BaZrO_3 деформация ВТСП больше в случае добавления станната, хотя различие параметров ячейки ВТСП и перовскита больше в случае цирконата бария.

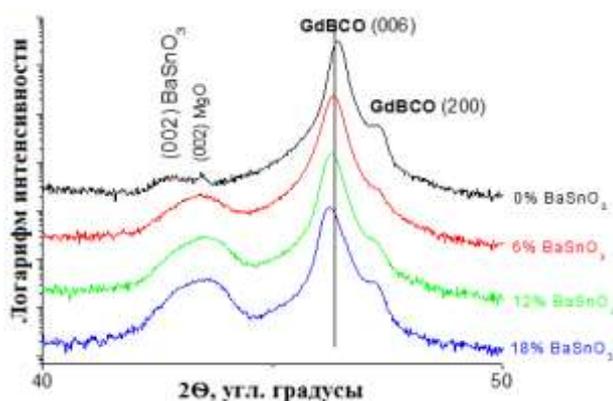


Рис. 4.2.3. Фрагмент РФА нанокмпозитов GdBaCuO-BaSnO_3 с различным содержанием BaSnO_3 .

При исследовании влияния добавок на структуру образцов нельзя не отметить снижение процентного содержания a -ориентированных зерен при добавлении BaZrO_3 (для добавок BaSnO_3 аналогичного явления не наблюдалось). На рис. 4.2.4 можно видеть, что для всех образцов, содержащих BaZrO_3 содержание примесной (100)-ориентации ВТСП меньше, чем для образцов, не содержащих данной добавки.

Механизм влияния BaZrO_3 на процентное содержание a -ориентированных зерен ВТСП точно нами не установлен, однако мы полагаем, что это явление связано с механическими напряжениями, возникающими в матрице нанокмпозита вокруг включений. Причину того, почему добавка BaZrO_3 уменьшают долю a -ориентированных зерен матрицы, а BaSnO_3 нет, можно связать с тем, что из-за большего рассогласования параметров элементарных ячеек перовскита и ВТСП цирконат бария создает бóльшие деформации решетки ВТСП. Деформированность кристаллической решетки ВТСП вполне может способствовать росту c -ориентированных зерен подобно тому, как увеличение рассогласования параметров между подложкой и эпитаксиальной пленкой ВТСП подавляет a -ориентированный рост ВТСП [92]. В данном случае роль подложки с отличным от сверхпроводника параметром решетки играет деформированный ВТСП. В работе [92], где описывались наблюдения, показывающие подавление роста a -ориентации ВТСП при использовании подложки, сильно отличающейся по параметру решетки, приводится следующее объяснение: если параметр подложки больше, то энергетически

выгоден одновременный рост на всех участках бариевого блока ячейки, если параметр подложки меньше параметра ВТСП-фазы – то, иттриевого (или гадолиниевого блоков), в случае совпадения параметров – происходит одновременный рост рядом на поверхности иттриевых и бариевых блоков, что в сумме приводит к *a*-ориентации. Увеличение склонности к *a*-ориентированному росту по мере увеличения толщины пленки в отсутствие добавки BaZrO_3 объясняется аналогично: с увеличением толщины ВТСП уменьшается влияние подложки и решетка ВТСП становится менее деформированной.

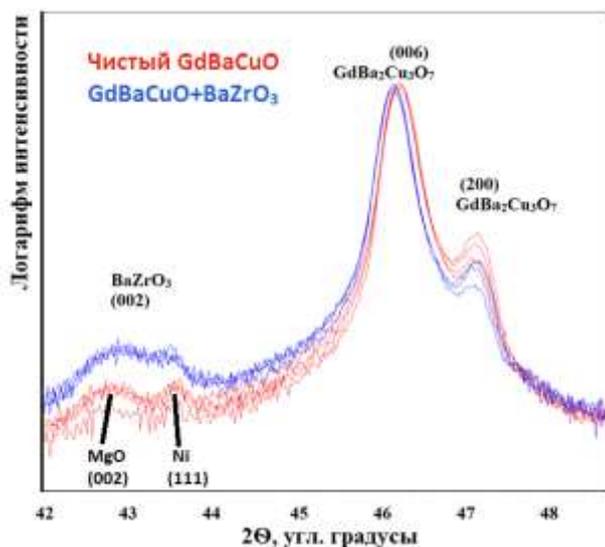


Рис. 4.2.13. Участок дифрактограмм пленок GdBaCuO и композитов $\text{GdBaCuO} + \text{BaZrO}_3$.

4.3. Анализ микроструктуры нанокompозитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, синтезированных методом PLD

Как было показано при помощи ПЭМ высокого разрешения, станнат бария формирует нанокolonны, протяженные вдоль оси *c* сверхпроводника, проявляющиеся в виде муаровых областей. На снимке ПЭМ образца, не содержащего включений $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, заметны вертикально вытянутые межзеренные границы, но не наблюдается вытянутых в вертикальном направлении муаровых областей (рис. 4.3.1). В то же время на рис. 4.3.2, где приведены микрофотографии нанокompозитов со станнатом и цирконатом бария, муаровые области протяженные в вертикальном направлении наблюдаются вполне отчетливо. Длина нанокolonн составляет как минимум десятки и сотни нм, однако их извилистость и наклон приводят к их выходу из анализируемой плоскости сечения образца и не позволяют достоверно установить, являются ли нанокolonны непрерывными от подложки до поверхности образца (рис. 4.3.2). Диаметр

наноколонн составляет порядка 5 нм. При этом, согласно данным ПЭМ ВР (рис. 4.3.3), близлежащие к границе с включением области сверхпроводника диаметром около 20 нм оказываются деформированными под действием эпитаксиальных напряжений.

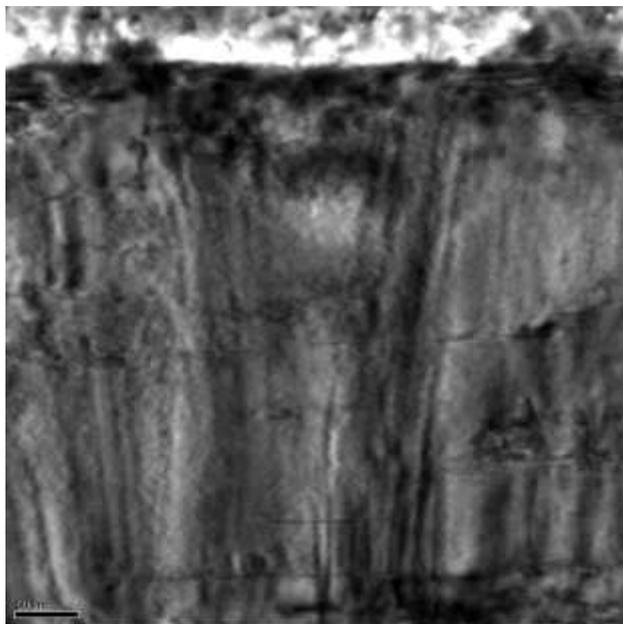


Рис. 4.3.1. ПЭМ ВР образца $GdBaCuO$, не содержащего добавок $BaSnO_3/BaZrO_3$.

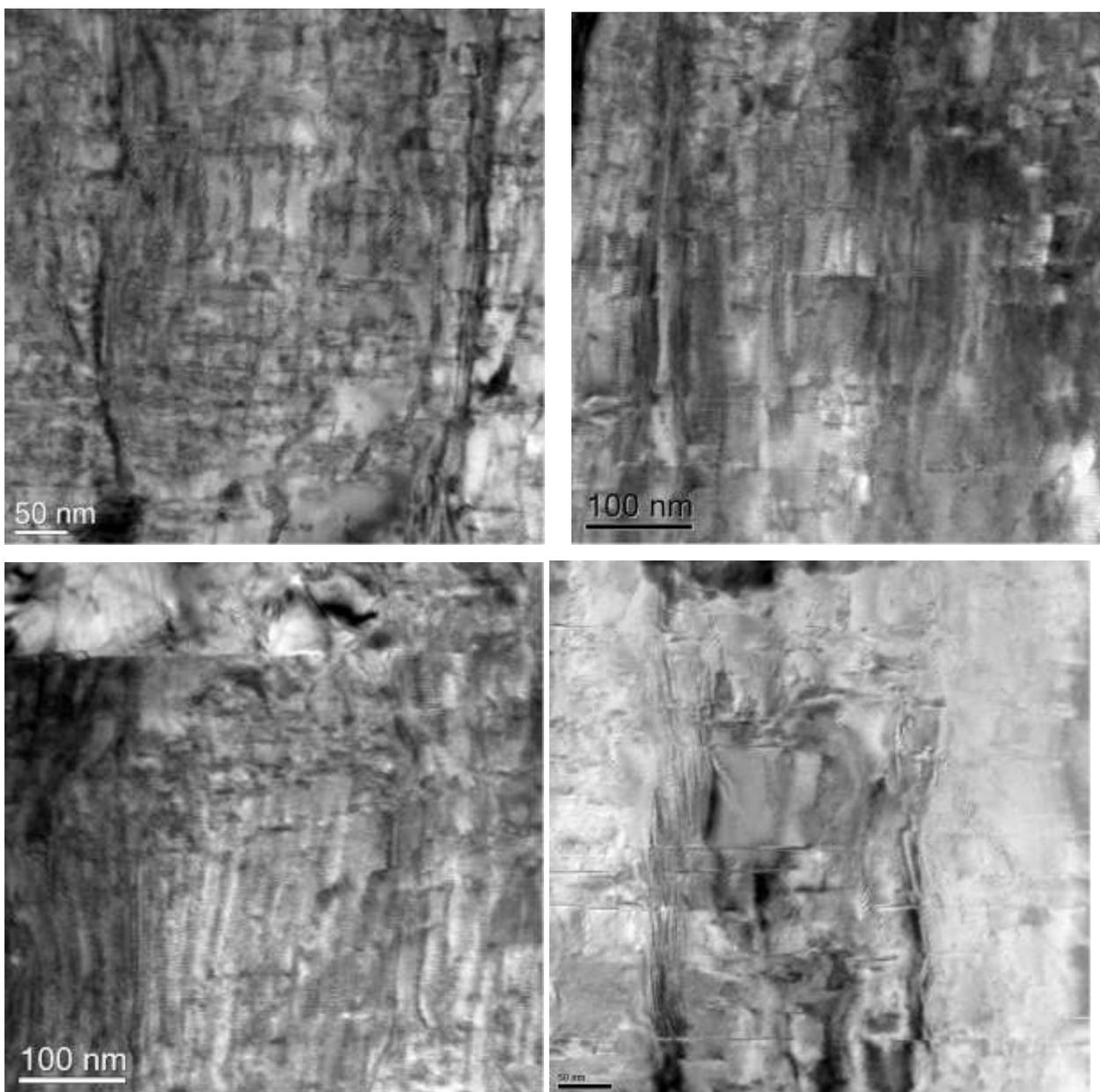


Рис. 4.3.2. ПЭМ ВР образцов, легированных станнатом/цирконатом бария: $GdBaCuO-6\%BaSnO_3$ (сверху слева), $GdBaCuO-12\%BaSnO_3$ (сверху справа), $GdBaCuO-18\%BaSnO_3$ (снизу слева), $GdBaCuO-6\%BaZrO_3$ (снизу справа).

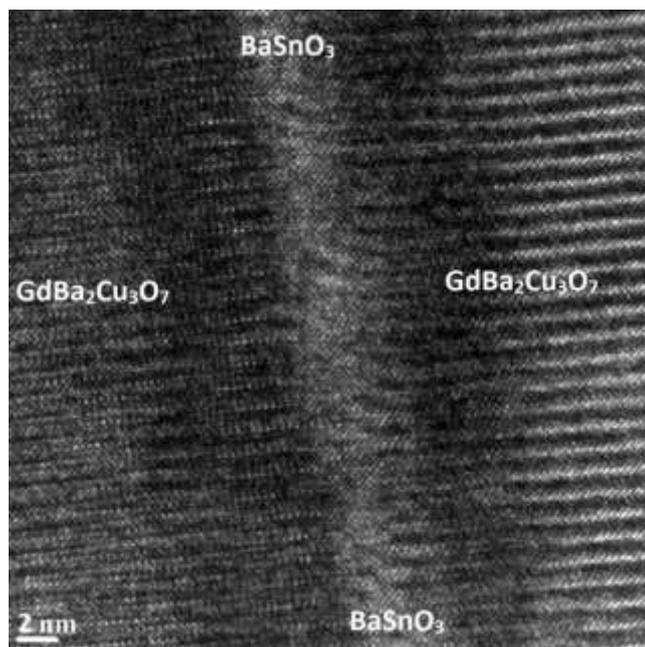


Рис.4.3.3. ПЭМ ВР образца $GdBaCuO$, легированного 6% $BaSnO_3$.

На рисунке 4.2.4 хорошо заметен наклон наноколонн станната бария, угол которого составляет около 7 градусов между направлениями $\langle 001 \rangle$ ВТСП и перовскита. Наклон наноколонн наблюдался ранее группой японских ученых, синтезировавших композиты на основе $SmBa_2Cu_3O_7$ с наноколоннами $BaHfO_3$ [93] и $BaSnO_3$ [94], но ими не приводится объяснений наблюдаемого явления. Мы объясняем такой наклон тем, что для обеспечения полукогерентного сращивания с матрицей ВТСП станнат бария, ячейка которого имеет больший размер, чем $1/3$ ячейки ВТСП вдоль направления c , должен быть повернут вокруг горизонтальной оси так, чтобы края кристаллографических плоскостей $BaZrO_3$ на интерфейсе состыковывались бы с кристаллографическими плоскостями матрицы $GdBaCuO$, расположенными более часто (рис. 4.3.4). Теоретически, согласно этой модели, угол наклона наноколонны по отношению к вертикали должен составлять $\arccos(c_{GdBaCuO} / 3a_{BaZrO_3}) = \arccos(0,945) = 19^\circ$. Экспериментальное значение, меньшее в сравнении с предсказанным, объясняется деформированностью ячеек вблизи интерфейса. Вторая причина меньшего угла наклона, состоит, вероятно, в том, что наклон вокруг одной из осей приводит к вращению ячейки включения в перпендикулярной этой оси плоскости и создает соответствующие деформации кручения, препятствующие дальнейшему наклону наноколонны. Важно заметить, что наклон наноколонн должен одинаковым образом проявляться и в плоскости изображения, и в перпендикулярной ей вертикальной плоскости. Собственно, этот эффект, по-видимому, и приводит к

извилистости нанокolonн, вызывающих их выход из плоскости среза, что мешает наблюдать их методом ПЭМ вдоль всей их протяженности.

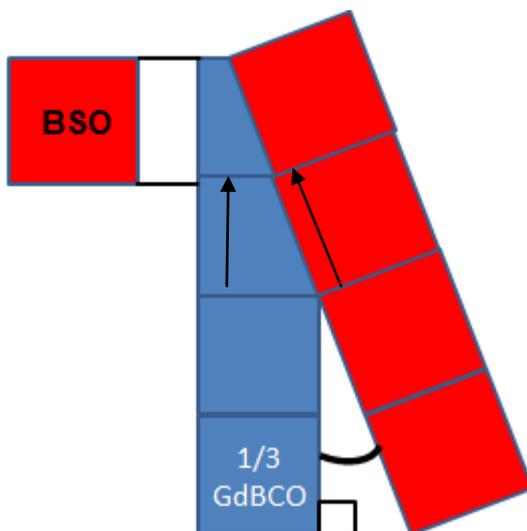


Рис.4.3.4 Объяснение наклона нанокolonн перовскитов в с-ориентированной матрице ВТСП.

То, что протяженные в вертикальном направлении муаровые области на ПЭМ соответствуют станнату/цирконату бария, было подтверждено методом РЛМА в ПЭМ при анализе составов вдоль линии, пересекающей несколько муаровых полос (рис. 4.3.5). При пересечении линии с муаровыми полосами сигнал от олова/циркония в спектре усиливался.

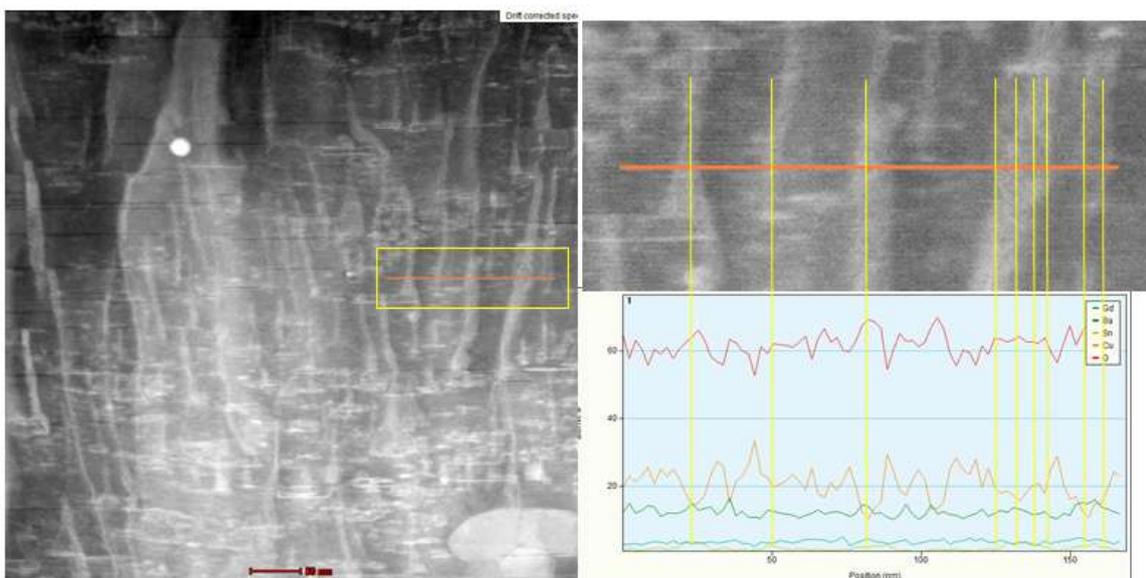


Рис. 4.3.5. РСМА вдоль выделенного направления.

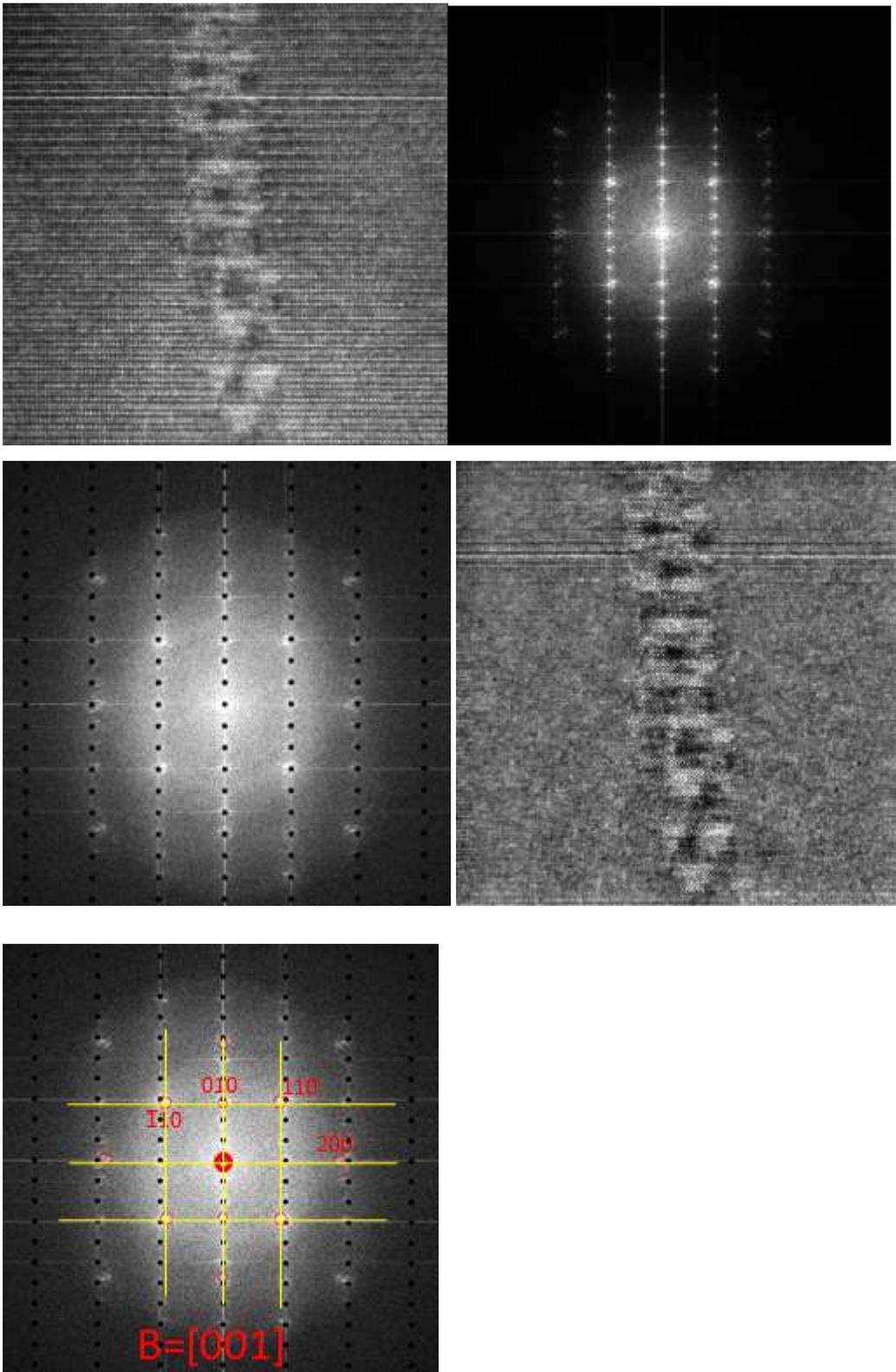


Рис. 4.3.6. Муаровые области ПЭМ (сверху слева), их Фурье-преобразование (сверху справа), Фурье-преобразование после применения маски для вычитания рефлексов $GdBaCuO$ (в центре слева), обратное Фурье-преобразование (по центру справа), промер межплоскостных расстояний, соответствующих BSO , на преобразовании Фурье (снизу).

Таблица 4.3.1. Сравнение экспериментально наблюдаемых и теоретических межплоскостных расстояний и углов для $BaSnO_3$.

hkl	0 1 0	$\bar{1} 1 0$	1 1 0	2 0 0
d_{exp} (Å)	4.08	2.9	2.9	2.04
d_{theor} (Å)	4.1085	2.9051	2.9051	2.0542
α_{exp}	0	45.2	45	89.8
α_{theor}	0	45	45	90

Происхождение муаровых областей на ПЭМ связано с наложением сигналов от решеток $GdBa_2Cu_3O_7$ и $BaSnO_3/BaZrO_3$, что было показано на примере $BaSnO_3$ на рисунке 4.3.6: после Фурье-преобразования изображения и вычитания максимумов, соответствующих ВТСП, расположение максимумов соответствовало межплоскостным расстояниям и углам решетки $BaSnO_3$ (Табл 4.3.1).

При помощи ПЭМ было показано, что диаметр и форма наноколонн $BaSnO_3$ не зависят от содержания добавки $BaSnO_3$ в образце, тогда как концентрация наноколонн нарастает по мере увеличения содержания $BaSnO_3$ (Табл. 4.3.2). Концентрация наноколонн нами определялась на основе данных о расстояниях между ними, получаемых из изображений ПЭМ методом секущей. То, что содержание добавок, в первую очередь, повышает концентрацию наноколонн, не влияя или слабо влияя на их диаметр, было продемонстрировано ранее группой американских ученых [95]. Далее тем же коллективом было уточнено, что по мере увеличения содержания перовскитных добавок диаметр наноколонн все же немного увеличивается [96]. Но в работе [96] вывод об увеличении диаметров наноколонн базируется на теоретической модели, основанной на минимизации энергии системы как баланса энергии упругих топоаксиальных напряжений и энергии поверхности раздела ВТСП-включение. В работе [96] приводятся и практические подтверждения их тезиса на основе ПЭМ, но нет уверенности в том, что диаметры определены ими с достаточно малой погрешностью, чтобы достоверно утверждать это. В

нашем случае погрешность определения диаметров при помощи ПЭМ слишком велика, чтобы делать такие или противоположные выводы.

Таблица 4.3.2. Концентрации нанокolonн несверхпроводящей фазы в ВТСП в зависимости от содержания перовскитных добавок.

Образец	Количество включений на 1 кв. мкм
6% BaZrO ₃	500±100
6% BaSnO ₃	400±100
12% BaSnO ₃	700±200
18% BaSnO ₃	1100±300

Исходя из данных о плотности таких несверхпроводящих включений можно оценить, при какой величине магнитного поля ожидается переход от индивидуального к коллективному пиннингу в предположении, что в качестве центров пиннинга выступают только нанокolonны BaSnO₃/BaZrO₃. Данный переход отвечает ситуации, при которой концентрация вихрей совпадает с концентрацией дефектов. Обозначим обе величины символом n . Суммарный магнитный поток через образец (Φ), с одной стороны, складывается из магнитных потоков всех вихрей, для каждого из которых он равен кванту магнитного потока (Φ_0), а с другой – магнитный поток является произведением магнитного поля (B) на площадь образца (S). Тогда:

$N \cdot \Phi_0 = \Phi = B \cdot S$, откуда $B = \Phi_0 \cdot N / S = \Phi_0 \cdot n$, где N – количество вихрей на некоторой площади образца S .

Применим это к образцу с 6% цирконата бария:

$$B = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс/см}^2 \cdot 600 \text{ 1/мкм}^2 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс/см}^2 \cdot 6 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^2 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Гс} = 1,2 \text{ Тл.}$$

Погрешность, исходя из погрешности определения концентрации нанокolonн, можно оценить как 0,6 Тл.

Аналогичные вычисления дают $1,5 \pm 0,9$ Тл для образца с 6% станната бария, $2,5 \pm 1,2$ Тл для образца с 12% станната бария, 6 ± 3 Тл для образца с 18% станната бария.

Расчеты размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Дебая-Шерера показали, что ОКР в горизонтальном направлении составляет 5-7 нм для станната бария, что примерно совпадает с шириной нанокolonн по данным ПЭМ: 8.8 ± 2.4 нм. Для

цирконата бария из-за более слабого сигнала при съемке в геометрии скользящего пучка определить ОКР не удалось, а по данным ПЭМ диаметр нанокolonн BaZrO_3 составляет 5.1 ± 1.5 нм.

В работе [96] мы находим полное подтверждение нашим результатам. Используя свою полуэмпирическую модель, основанную на минимизации суммы энергии поверхности раздела и энергии упругих напряжений, для определения диаметров перовскитных включений, авторы [96] показывают, что станнат бария должен формировать более толстые нанокolonны, чем цирконат, и подтверждают это экспериментальными данными из работ [58, 93-95, 97-101], в которых нанокolonны, как и в нашей работе, анализировались методом ПЭМ. Таким образом, можно утверждать, что размерные характеристики нанокolonн BaZrO_3 и BaSnO_3 , образовавшихся в ВТСП-матрицах, не являются случайными или обусловленными лишь выбранными нами условиями синтеза нанокomпозитов, а имеют в качестве причины механические напряжения, возникающие на топотаксиальных границах раздела матрицы и включений.

Расчеты размеров ОКР в вертикальном направлении по формуле Дебая-Шерера показали около 10 нм, что более чем на порядок меньше длины нанокolonн по данным ПЭМ, исходя из чего можно говорить о том, что каждая нанокolonна разбита на множество ОКР, т.е. представляет собой поликристаллическое образование.

Сравнение поперечных размеров нанокolonн станната и цирконата бария показывает, что цирконат бария образует заметно более тонкие нанокolonны, чем станнат. При этом в сравниваемых образцах количество нанокolonн, а также концентрации добавок, отличаются незначительно. По-видимому, эти факты согласуются следующим образом: для цирконата бария фактор толерантности Гольдшмидта очень близок к единице, в отличие от BaSnO_3 , где из-за меньшего размера олова (4+) в сравнении с цирконием (4+) фактор толерантности заметно больше единицы, что говорит о большей искаженности структуры перовскита относительно идеального кубического перовскита и в связи с этим о менее отрицательной свободной энергии образования станната бария из оксидов. Таким образом, в идентичных условиях роста движущая сила кристаллизации больше у цирконата бария, вследствие чего он образует большее количество центров роста перовскитной фазы. В результате этого вещество распределяется на большее количество нанокolonн, а каждая из них получается более тонкой.

Так как диаметр наноколонн цирконата бария в 1.7 раза меньше, чем наноколонн станната бария, а количество наноколонн на единицу сечения образца равно для образцов с 6% BaZrO_3 и 6% BaSnO_3 , то объем занимаемый цирконатом бария, должен быть примерно в 3 раза меньше, чем объем BaSnO_3 в аналогичном образце. В связи с этим возникает вопрос о том, в какой форме находится дополнительный цирконат бария. Наиболее вероятным объяснением представляется то, что большая часть цирконата бария (возможно, и станната тоже, но для цирконата она составляет больший % введенного вещества) находится в составе мелких зародышей, не получивших развитие до видимых в ПЭМ наноколонн. Возможно, с этим же фактом связано то, что добавка цирконата бария дает менее интенсивные рентгенодифракционные рефлексы в сравнении со станнатом бария, так как мелкие зародыши могут быть плохо закристаллизованы.

4.4. Анализ напряженно-деформированного состояния нанокompозитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, полученных методом PLD

По поводу возникающих деформаций ВТСП-матрицы вблизи включений можно сказать, что изначально они возникают в процессе высокотемпературного получения нанокompозита, но значительно увеличиваются по мере насыщения ВТСП кислородом. Собственно, полукогерентное сращивание GdBaCuO и $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$ происходит при высокой температуре, порядка 1000°C , когда равновесным индексом, характеризующим содержание кислорода в ВТСП является величина около 6,5. В процессе охлаждения ВТСП (при завершении стадии его нанесения) он частично насыщается кислородом, что приводит к уменьшению параметра его элементарной ячейки и сжатию кристаллической решетки $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$, полукогерентно сросшихся с ним. Затем, во время стадии окислительного отжига нанокompозита ВТСП-ИЦП при $450-300^\circ\text{C}$ происходит насыщение GdBaCuO кислородом с уменьшением его параметра элементарной ячейки c , что приводит к дальнейшей деформации решетки $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$ под действием эпитаксиальных напряжений (рис. 4.4.1).

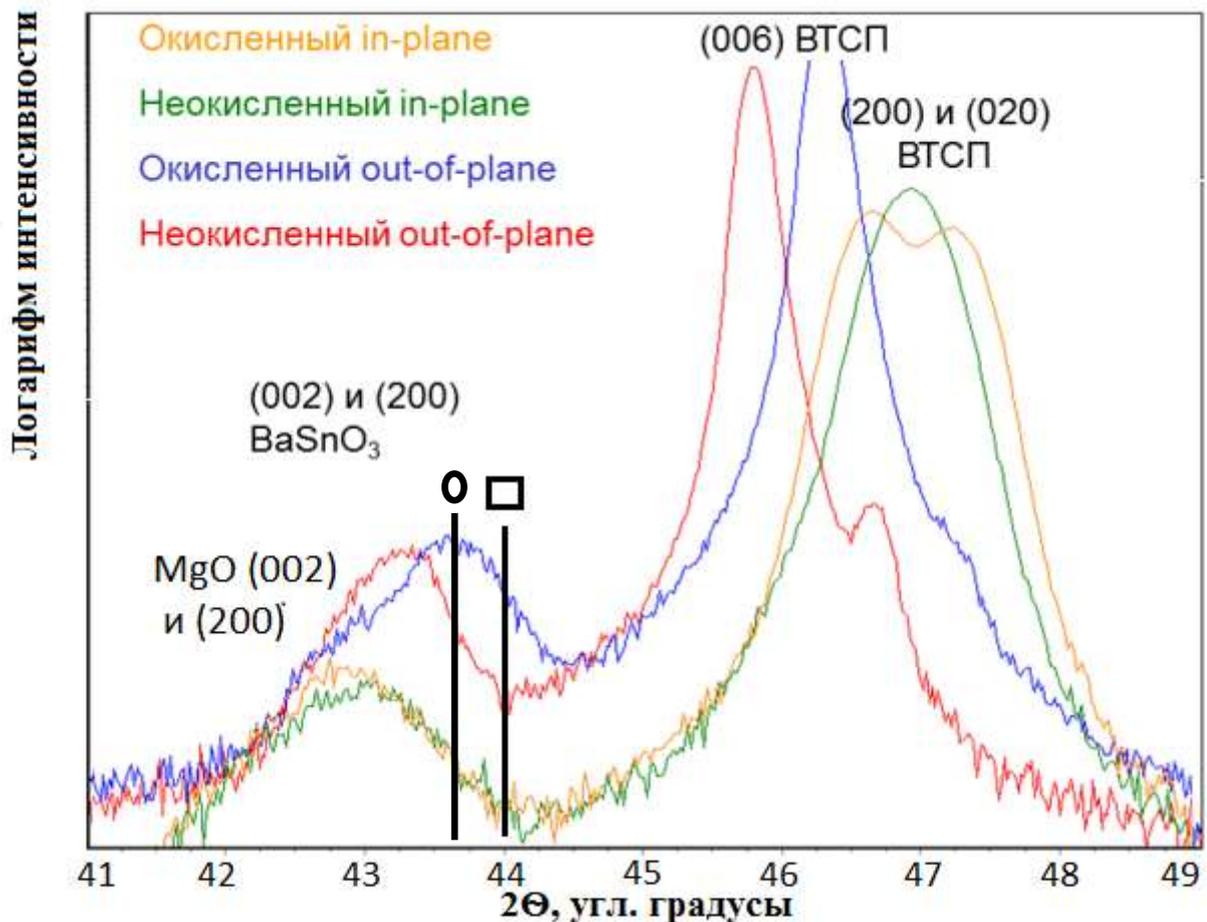


Рис. 4.4.1. РФА для окисленного и неокисленного образца ВТСП – BaSnO₃ 6%мол: съемка для систем вертикальных и горизонтальных плоскостей, o – положение пика (002) BaSnO₃ на РФА, полученного нами порошка, □ – положение пика (002) BaSnO₃ согласно базе данных.

В результате в образцах сверхпроводящего нанокompозита, прошедших весь технологический цикл, введенные перовскитные частицы получаютcя в сжато-деформированном состоянии (в перпендикулярном пленке направлении), что неизбежным образом приводит к деформации растяжения вдоль оси *c* в граничащей с включениями области ВТСП-матрицы (рис. 4.4.2). Аналогичная картина наблюдалась ранее [38, 42, 59] на образцах нанокompозитов YBaCuO-BaZrO₃/BaCeO₃, полученных на поверхности монокристалла SrTiO₃. При этом, в отличие от оси *c*, в перпендикулярном направлении (в горизонтальной плоскости) не было выявлено заметных напряжений и деформаций ни ВТСП-матрице, ни в перовскитных включениях.

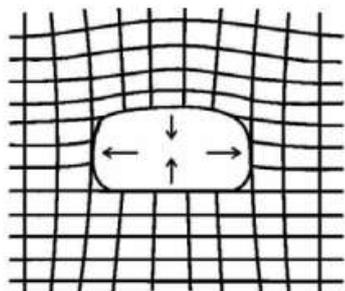


Рис. 4.4.2. Схематическое изображение деформаций нановключений и матрицы ВТСП.

В нашем случае точный анализ деформаций решетки станната/цирконата бария затруднен, так как основной их пик (002), наблюдаемый на РФА, сильно перекрывается с рефлексом (002) буферного слоя оксида магния и (111) хастеллоя, что не позволяет наблюдать непосредственно его положение и величину ПШПВ. В работах [38, 42, 59] такой проблемы не было, так как пленки ВТСП с BaZrO_3 осаждались на монокристаллический SrTiO_3 , не имеющий пиков на РФА в данной области.

Выход из положения был найден нами в разложении суммарного пика на компоненты, для чего сначала мы исследовали данную область РФА для нелегированных образцов. Это позволило при помощи программы Fitюк установить положение пиков хастеллоя (111) как $42,72^\circ$ и (002) MgO как $43,48^\circ$ (рис. 4.4.3). В дальнейшем параметры этих пиков были зафиксированы и при анализе образцов нанокмозитов с BaZrO_3 и BaSnO_3 проводили исследование положения и ширины пика (002) этих перовскитных фаз.

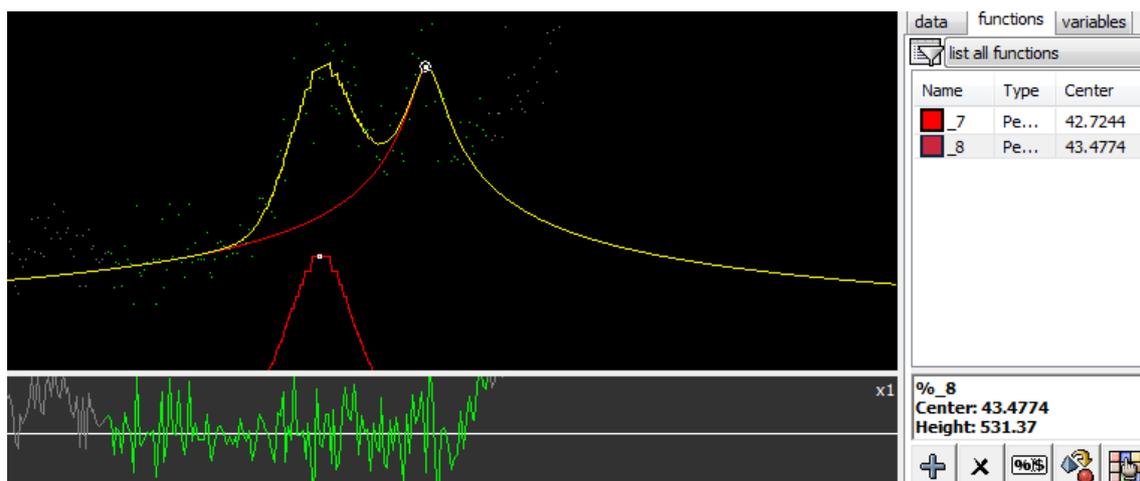


Рис. 4.4.3. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлекс (111) хастеллоя и (002) MgO для образца, не содержащего перовскитных добавок.

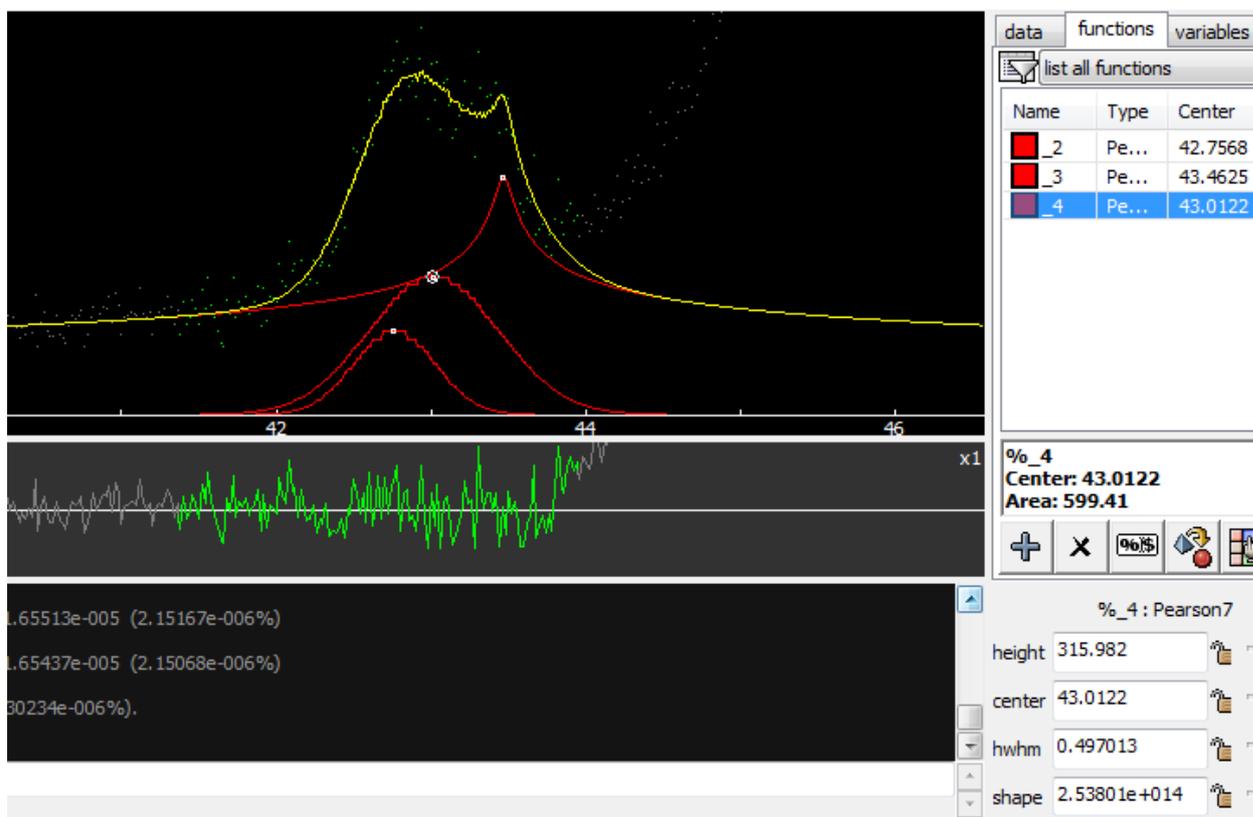


Рис. 4.4.4. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя, (002) MgO и (002) $BaZrO_3$ для образца, содержащего 6% $BaZrO_3$ и находящегося в неокисленной форме.

Можно видеть, что рефлекс (002) $BaZrO_3$ для неокисленного образца (Рис. 4.4.4) с 6%-ной добавкой расположен на $43,0^\circ$ (то есть параметр ячейки равен $4,206 \text{ \AA}$), что с точностью до $0,1^\circ$ соответствует положению этого пика на рентгенограмме $43,1^\circ$ (откуда параметр ЭЯ = $4,198 \text{ \AA}$) полученного нами порошка и значениям из базы данных, составляющим $43,14^\circ$ и $4,193 \text{ \AA}$. Для окисленного образца (см. Приложение 1) пик сдвинут примерно на $0,4^\circ$ вправо, что объясняется вышеописанной деформацией сжатия при полуконвергентном сращивании. Следовательно, при окислении матрицы длина ребра кубической элементарной ячейки цирконата бария уменьшается до $4,17 \text{ \AA}$.

Аналогичным образом анализировалось положение пика $BaSnO_3$ (см. Приложение 1). Это было выполнено для образцов, содержащих разные концентрации $BaSnO_3$ и полученных в разных условиях. Было установлено, что для образцов в неокисленном состоянии матрицы пик (002) $BaSnO_3$ находится на $43,2^\circ$ (параметр ЭЯ $4,188 \text{ \AA}$), а после окисления матрицы смещается в сторону больших углов и составляет $43,45^\circ$ - $43,65^\circ$ (параметр ЭЯ $4,165 \text{ \AA}$ - $4,146 \text{ \AA}$). Зависимости положения пика ни от концентрации

добавки, ни от скорости роста пленок не выявлено. Для сравнения нами был изучен порошок BaSnO_3 , полученный методом нитратного синтеза, он имеет максимум пика (002) при $43,58^\circ$ (параметр ЭЯ $4,153 \text{ \AA}$), а положение данного рефлекса по базе данных XPDD оказывается еще правее, чем на рентгенограмме полученного нами порошка: $44,0^\circ$, что соответствует параметру элементарной ячейки $4,1163 \text{ \AA}$.

Таким образом, в неокисленных образцах композитов параметр элементарной ячейки BaSnO_3 в вертикальном направлении оказывается больше, чем его параметр в синтезированном нами порошке, который, в свою очередь, больше общепризнанных кристаллографических данных. При этом когерентное сращивание стannата бария с матрицей ВТСП должно дать противоположный по знаку эффект, так как $1/3$ элементарной ячейки GdBaCuO вдоль направления c меньше по размеру, чем ребро ячейки BaSnO_3 , то есть должно сжимать ее относительно свободного порошкового состояния. Для окисленного образца параметр элементарной ячейки стannата бария в вертикальном направлении уменьшается одновременно с уменьшением параметра ВТСП, и только после уменьшения приблизительно достигает уровня, характерного для этого вещества в форме порошка.

Таким образом, для стannата бария, находящегося в составе нанокompозита, происходит необъяснимое с точки зрения деформаций, вызванных полукoгерентным сращиванием с матрицей, увеличение объема элементарной ячейки и ее увеличение вдоль каждого из направлений в сравнении с размером данной ячейки в стандартном поликристаллическом состоянии (рис. 4.4.1). Так как параметр ячейки полученного нами порошка BaSnO_3 также отличается в большую сторону от приведенного в базе данных, можно предположить, что параметр ячейки BaSnO_3 изменяется вследствие кислородной нестехиометрии этого соединения. Недостаток кислорода, сам по себе всегда увеличивающий размер ячейки в перовскитах, сопровождается частичным восстановлением Sn^{4+} до Sn^{2+} . Катионы Sn^{2+} , более крупные по сравнению со Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,83 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sn}^{2+}} = 1,36 \text{ \AA}$) могут наряду с ионами Ba^{2+} занимать додекаэдрические А-позиции перовскита (в силу большей близости ионных радиусов), хотя в работе [102] допускается смешанная степень окисления и в октаэдрической В-позиции перовскита. Кислородная нестехиометрия, компенсированная переходом части олова в состояние $\text{Sn}(2+)$, представляется нам наиболее возможной причиной изменения параметров полученного порошка стannата бария. Косвенным аргументом в пользу такого объяснения является то, что в нанокompозите $\text{BaZrO}_3\text{-GdBaCuO}$ не наблюдается отклонений параметра ЭЯ BaZrO_3

в сторону увеличения, поскольку цирконий не имеет иных степеней окисления, кроме Zr^{4+} и, следовательно, кислородная нестехиометрия в этом соединении невозможна.

Съемка дифракции скользящего рентгеновского пучка позволила установить, что пик (200) станната бария находится на 42.9° (параметр ЭЯ $4,2164 \text{ \AA}$) и его положение не зависит ни от состава образца, ни от скорости его роста, и не меняется от степени насыщения ВТСП кислородом. Для цирконата бария соответствующий рефлекс имеет значительно меньшую интенсивность, что снижает достоверность его анализа, но его сдвиг при окислении вполне заметен: для неокисленных образцов находится на $43,1^\circ$ (параметр ЭЯ $4,1972 \text{ \AA}$), а после окисления смещается на $42,85^\circ$ (параметр ЭЯ $4,2206 \text{ \AA}$) (Приложение 1): при насыщении кислородом матрица $GdBaCuO$ сжимается вдоль оси c , сжимая в том же направлении включения цирконата бария, что приводит к их расширению в перпендикулярных направлениях (рис. 4.4.2.) Почему аналогичного явления не наблюдается на станнате бария, достоверно неизвестно. Но в работе [42] также наблюдалось горизонтальное расширение сжатого по оси c цирконата бария, а для церрата бария в аналогичных условиях не наблюдалось. Возможно, причина в том, что станнат и церат бария имеют меньший коэффициент Пуассона (т.е. ведут себя как менее упругие твердые тела), в сравнении с цирконатом бария. Можно предполагать также различие механизмов деформации на уровне элементарных ячеек: известно, что деформация перовскитов может происходить как посредством одноосевого сжатия октаэдров BO_6 , так и посредством согласованного наклона и вращения всех октаэдров, составляющих решетку перовскита (модель Глейзера [103]). Не исключено, что более симметричный $BaZrO_3$ деформируется по первому типу (и, соответственно, расширяется в перпендикулярной плоскости), тогда как $BaSnO_3$ – по второму и здесь изменения в плоскости перпендикулярной сжатию не столь очевидны. Впрочем, и модель Глейзера, описывающая «химическое сжатие» (т.е. деформацию перовскитов при изменении соотношения размеров ионов и толерантного фактора), рассматривает коллективные наклоны и повороты октаэдров вокруг различных осей, по-разному сказывающиеся на изменении разных параметров решетки [104].

4.5. Сверхпроводящие свойства нанокompозитов $GdBaCuO$ - $BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом PLD

Измерения электрофизических свойств показали заметное влияние добавок на критическую температуру и критическую плотность тока в различных условиях (табл.

4.5.1). Введение станната бария, так же как и цирконата бария, приводит к снижению критической температуры GdBaCuO по сравнению с нелегированным образцом, причем снижение критической температуры увеличивается по мере роста концентрации добавки. Критическая плотность тока в собственном поле при 77 К снижается для всех допированных образцов по сравнению с аналогичными по условиям получения нелегированными образцами. По мере увеличения концентрации добавки снижение критической плотности тока усиливается.

Таблица 4.5.1. Критические температуры и критические токи в собственном поле для образцов GdBaCuO-BaSnO₃ (BaZrO₃) различного состава.

Образец	T _c , К	I _c , А
GdBaCuO без добавок	92,5-93,5	360
GdBaCuO + 6% BaZrO ₃	90,5-91,5	120
GdBaCuO + 6% BaSnO ₃	91,5-92,5	140
GdBaCuO + 12% BaSnO ₃	90,5-91,5	83
GdBaCuO + 18% BaSnO ₃	87-90	50

При этом измерение критических токов во внешнем магнитном поле дают более сложную картину (рис. 4.5.1). При рассмотрении образцов, полученных в полностью одинаковых условиях, все легированные образцы имеют абсолютные значения плотности критического тока ниже, чем у образца сравнения. При этом образец, полученный при сниженной в 2 раза относительно стандартной скорости роста, на 10% превосходит нелегированный по критическому току в перпендикулярном магнитном поле 1-3 Тл. При рассмотрении лифт-факторов (лифт-фактор – отношение критического тока во внешнем магнитном поле к криттоку, измеренному при нахождении образца в собственном магнитном поле) оказывается, что их значение всегда выше для легированных образцов, чем для нелегированных. Из этого следует сделать вывод о том, что, с одной стороны, закрепление магнитных вихрей при введении добавок станната или цирконата бария действительно улучшается, но с другой стороны, эти добавки заметно влияют на свойства матрицы, снижая ее токнесущие характеристики. Последнее связано как со снижением доли сечения, занятого ВТСП-фазой в образце, так и с искажением кристаллической решетки сверхпроводника под действием эпитаксиальных напряжений. Некоторый вклад в это, возможно, вносит и увеличение разориентации кристаллических зерен ВТСП при введении добавок, а также, возможно, частичное замещение меди в матрице GdBaCuO на цирконий/олово.

Важно отметить, что снижение скорости роста нанокompозитов значительно повышает критический ток в собственном поле и пропорционально этому критические токи во внешних полях. Эффект достигает +45% при снижении скорости роста с 750 нм/мин до 590 нм/мин и +80% при снижении скорости до 375 нм/мин. По-видимому, дело связано с изменением микроструктуры образца, так как ни рентгеновская дифракция, ни рентгенолокальный элементный анализ, ни измерения критической температуры не выявляют значимой разницы в свойствах образцов, полученных при различных скоростях роста. Еще одним вероятным объяснением является малое, и потому плохо выявляемое рентгено-дифракционными методами, увеличение разориентации кристаллических зерен при увеличении скорости роста, дающее заметное уменьшение критических токов. В связи с этим, следует напомнить о результатах цитированной выше работы [35], согласно которой падение критического тока на порядок происходит уже при угле разориентации соседних кристаллитов ВТСП порядка 5 угловых градусов.

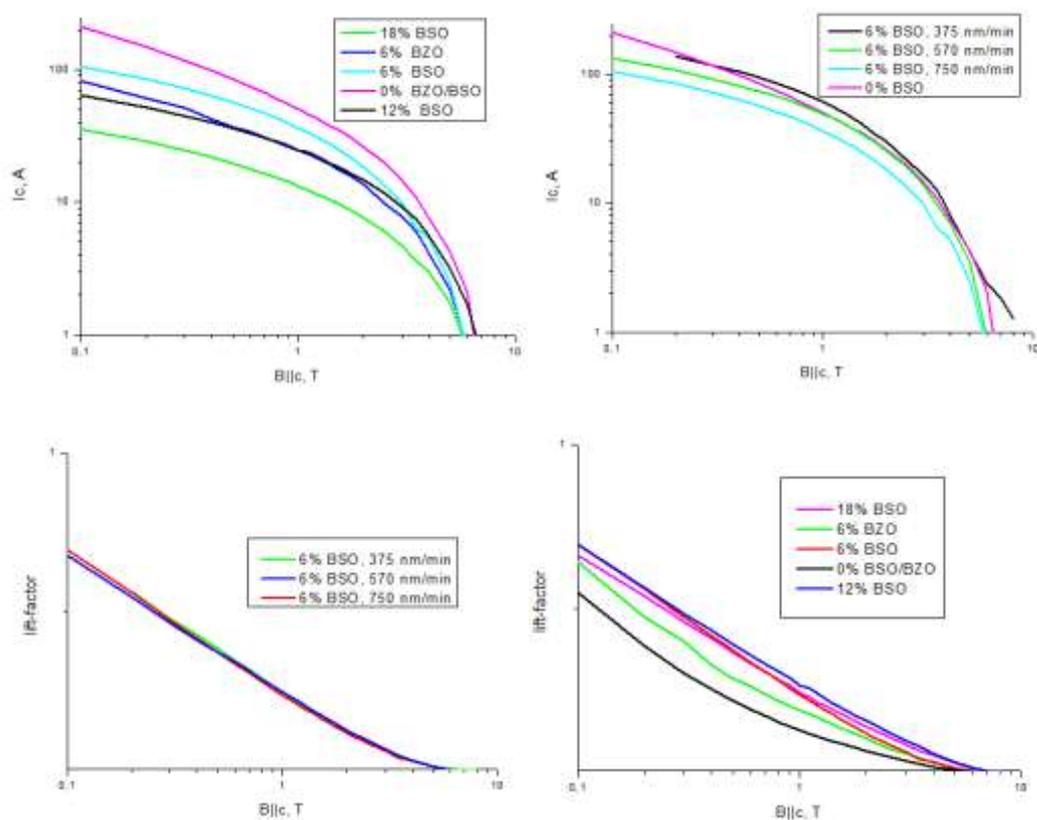


Рис.4.5.1. Зависимость критического тока и лифт-фактора от величины перпендикулярного магнитного поля при 77 К для образцов с различным содержанием $BaSnO_3 / BaZrO_3$ и различной скоростью роста пленок.

При сравнении образцов, легированных BaZrO_3 и BaSnO_3 , с близкой (отличающейся на уровне погрешности анализа) концентрацией добавки видно, что цирконат в той же (и даже чуть меньшей) концентрации дает большее снижение критической температуры и критического тока в собственном поле.

Такое различие легко объясняется сразу двумя факторами, влияние которых практически невозможно разделить. Одним из этих факторов является большее рассогласование параметров решеток в паре $\text{BaZrO}_3\text{-GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, чем в паре $\text{BaSnO}_3\text{-GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Вторым фактором может являться частичное замещение меди в составе фазы 123 [42, 59, 60] цирконием, приводящее к снижению сверхпроводящих характеристик. Аналогичный процесс с оловом невозможен или крайне затруднен из-за большей разницы ионных радиусов в паре Cu^{2+} (0.80\AA) и Sn^{4+} (0.67\AA) в сравнении с парой Cu^{2+} (0.80\AA) и Zr^{4+} (0.82\AA). Здесь актуально сравнение именно с двухвалентной медью, так как внедрение циркония/олова возможно только в процессе роста пленки 123, когда она имеет состав, близкий к $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и трехвалентной меди не содержит.

Интересно заметить, что BaZrO_3 вызывает меньшую деформацию решетки матрицы GdBaCuO , чем BaSnO_3 , введенный в эквивалентном количестве (рис. 4.5.2). Количественно деформация оценивалась по степени сдвига пика на РФА, свидетельствующем об изменении среднего межплоскостного расстояния, в данном случае, для плоскостей, перпендикулярных оси c ВТСП, что обусловлено геометрией съемки. Такое соотношение между деформациями может быть объяснено несколькими взаимодополняющими факторами. Возможно, что из-за слишком большого рассогласования параметров полукогерентный рост матрицы и включения оказывается частично нарушен. Также не исключено, что в случае станната бария происходит внедрение олова ($2+$) в ВТСП (скорее всего, в позиции меди, но, возможно, и в позиции гадолиния), что дополнительно увеличивает параметр c ячейки ВТСП. В случае цирконата бария аналогичный процесс невозможен, как было описано выше.

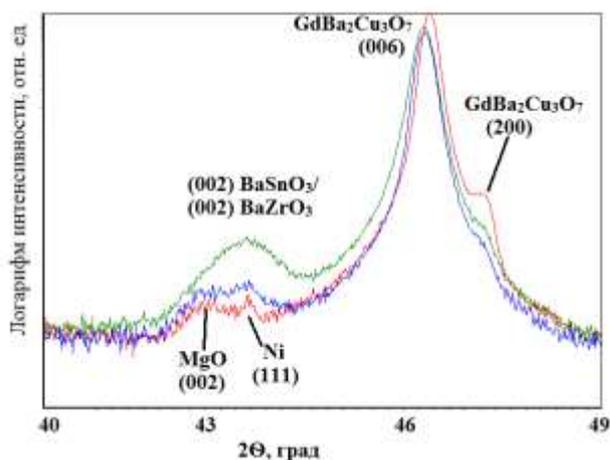


Рис. 4.5.2. Участок дифрактограммы для образцов $GdBaCuO$ без добавок (красный), с добавкой $BaSnO_3$ 6% мол (зеленый) и $BaZrO_3$ 6% мол (синий), подвергшихся окислительному отжигу.

При этом различие деформаций, вызываемых станнатом и цирконатом близкой концентрации крайне незначительно, в особенности, если сравнивать их с деформациями, вызываемыми станнатом бария в больших концентрациях (рис. 4.5.3).

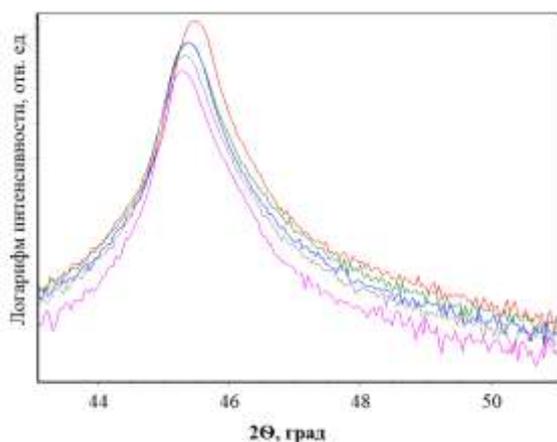


Рис 4.5.3. Сравнение положения пика (006) $GdBaCuO$ на РФА в зависимости от содержания добавки $BaSnO_3/BaZrO_3$ в образцах, прошедших окислительный отжиг (красный – 0% добавок, синий - 6% $BaZrO_3$, зеленый - 6% $BaSnO_3$, серый - 12% $BaSnO_3$, сиреневый - 18% $BaSnO_3$).

Аналогичное соотношение между величинами деформаций наблюдалось в данных образцах еще до стадии окислительного отжига, переводящего матрицу из тетрагональной в орторомбическую фазу (рис. 4.5.4)

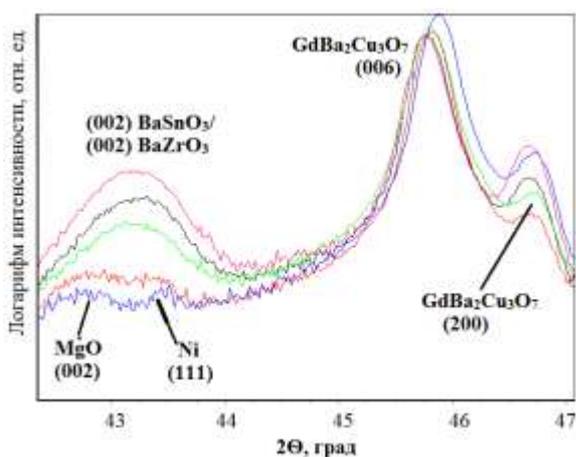


Рис 4.5.4. Сравнение положения пика (006) $GdBaCuO$ на РФА в зависимости от содержания добавки $BaSnO_3/BaZrO_3$ в образцах, не прошедших окислительный отжиг (синий – 0% добавок, красный - 6% $BaZrO_3$, зеленый - 6% $BaSnO_3$, черный - 12% $BaSnO_3$, сиреневый - 18% $BaSnO_3$).

Как можно видеть из рисунка 4.5.5, представляющего собой зависимость лифт-фактора от угла приложения магнитного поля 1 Тл при 77 К, наибольшие изменения при введении пиннирующих добавок наблюдаются для ориентации поля, близкой к перпендикулярной по отношению к поверхности образца. Это наблюдение прекрасно соответствует данным ПЭМ: включения имеют форму наноколонн, перпендикулярных поверхности пленки (рис. 4.3.2), а именно такие дефекты эффективно задерживают соосные им вихри Абрикосова.

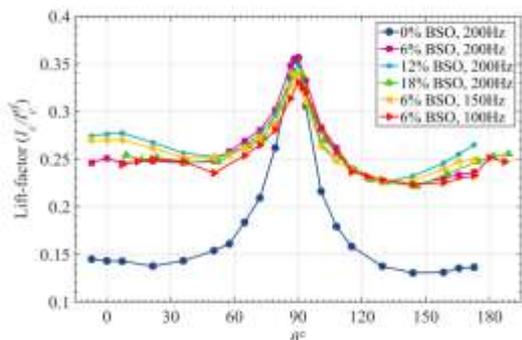


Рис.4.5.5. Зависимость лифт-факторов от угла наклона магнитного поля к поверхности пленки ($H=1$ Тл, $T=77$ К) для образцов с различным содержанием $BaSnO_3$ и различными скоростями роста.

При температурах, значительно более низких, чем 77 К, образцы, содержащие 6% мол $BaSnO_3$ и полученные при замедленной скорости роста (375 нм/мин вместо

стандартных 750 нм/мин), в широком интервале величин индукции магнитного поля (H_{\perp}) имеют более высокий критический ток, чем нелегированные образцы. В частности, при 65 К это наблюдается при полях 1-3 Тл, и эффект составляет до 20% значения I_c (рис. 4.5.7). При более низких температурах положительное влияние добавок проявляется более заметно и в более широком интервале полей (Приложение 2). В частности, при 4 К это наблюдается при любой величине поля от 0 до 8 Тл, и эффект достигает 100% при полях 4-5 Тл для образцов, полученных со скоростью роста вдвое ниже стандартной.

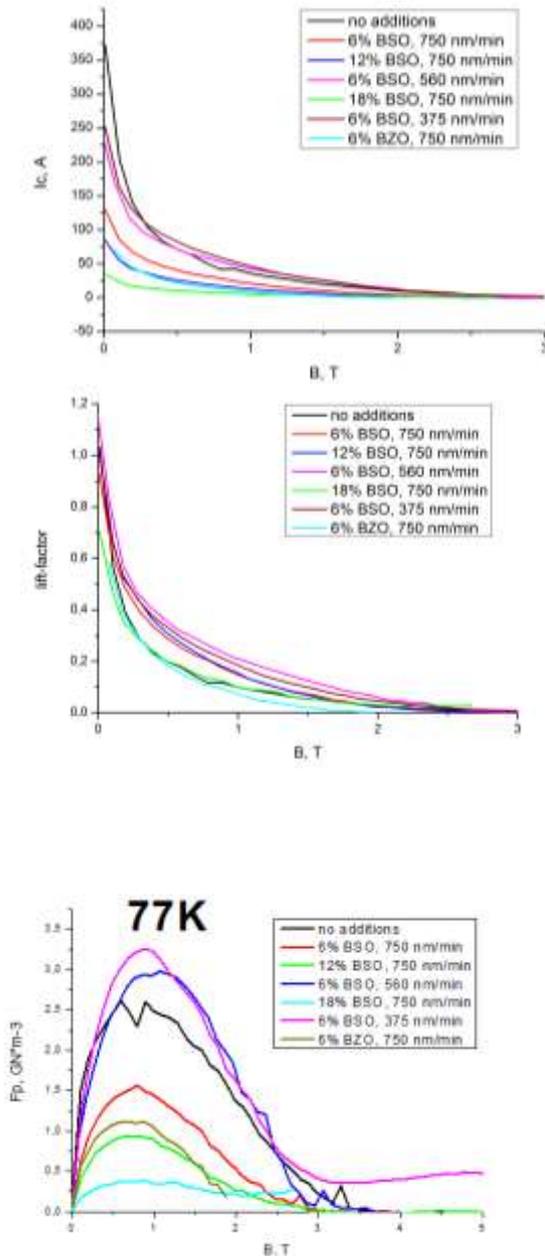


Рис. 4.5.6. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 77 К.

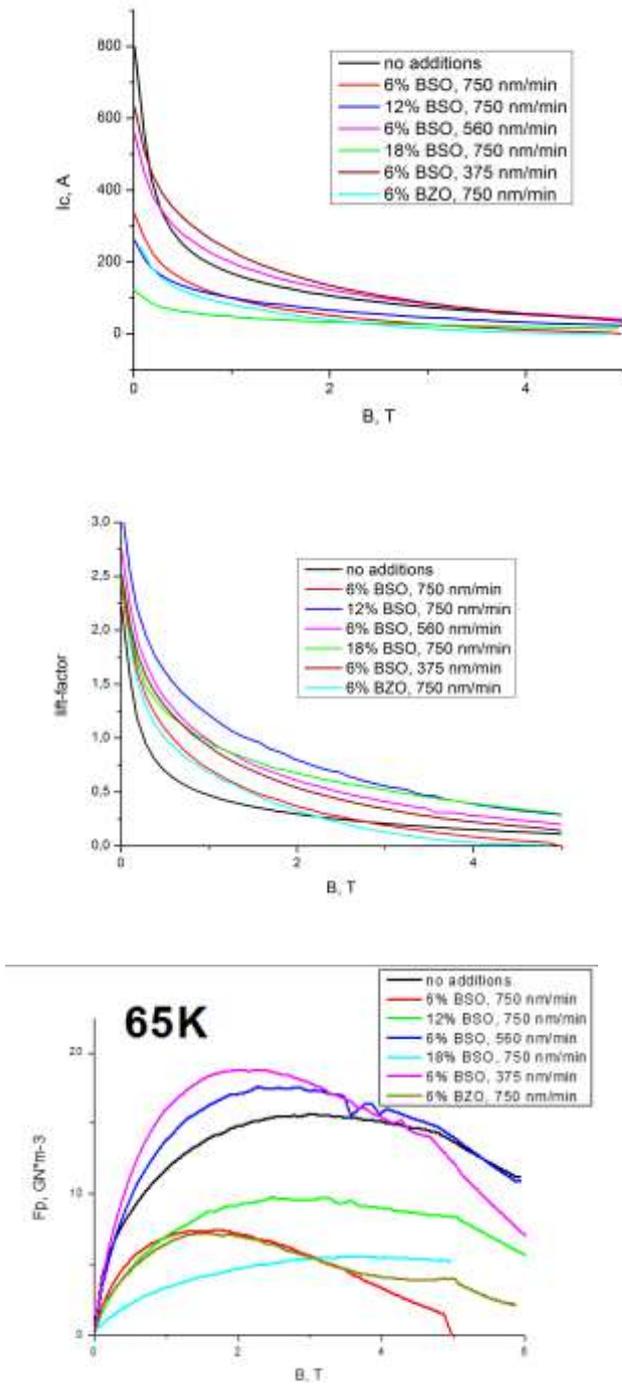


Рис. 4.5.7. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 65 К.

Такое влияние температуры на соотношение между критическими плотностями тока для различных образцов объясняется тем, что введение BaSnO_3 снижает критическую температуру, в связи с чем из-за заметного приближения к T_c на высоких температурах

критический ток оказывается снижен. В случае же низких температур удаленность температуры, при которой ведутся измерения, от критической оказывается примерно одинаковой для всех образцов, несмотря на различие их критических температур, и этот эффект не вносит столь существенного вклада в разницу критических токов. Также можно заметить, что наибольший эффект проявляется в интервале средних по величине полей (2-5 Тл). По-видимому, это связано с тем, что в слишком малых полях не все искусственные центры пиннинга еще закрепляют на себе вихрь Абрикосова, но имеют побочные эффекты, связанные с уменьшением сечения сверхпроводящей фазы и искажением ее кристаллической решетки, а при слишком больших полях центров пиннинга не хватает для закрепления всех проникающих в образец вихрей Абрикосова.

Если смотреть на взаимное расположение графиков зависимости лифт-факторов от внешнего магнитного поля, то можно увидеть разницу: различные составы и концентрации добавок оказываются наиболее эффективными при различных температурах. Образцы $GdBaCuO-BaSnO_3$, полученные при малых скоростях роста 375 и 560 нм/мин, при температурах 4-65 К всегда имеют лифт-фактор выше, чем полученные при стандартной скорости роста 750 нм/мин.

Самым высоким лифт-фактором обладает образец с 12% $BaSnO_3$. По мере снижения температуры соотношение между лифт-факторами образцов разного состава меняется. Ниже 65 К лифт-фактор образца с 18% $BaSnO_3$ выше, чем у образца с 6% $BaSnO_3$, полученного при обычной скорости роста, а у 6% цирконата – приближается к нему. При 50К в полях 1-3 Тл образцы с 18% $BaSnO_3$ и 6% $BaZrO_3$ имеют лифт-факторы выше, чем у образца с 6% $BaSnO_3$, полученного при обычной скорости роста, а в больших полях превосходят и образцы с 6% $BaSnO_3$, полученные при сниженных скоростях роста. При 4К эти два образца приближаются к образцу с 12% $BaSnO_3$.

Высокие лифт-факторы характерны для образцов с большим содержанием добавок при низких температурах вследствие того, что по мере снижения температуры разница критических температур различных образцов играет меньшую роль.

По критическому току образец с 6% $BaZrO_3$ начинает превосходить образец с 6% $BaSnO_3$, полученный при обычной скорости роста, начиная с 50 К, а ниже 20К и более 1 Тл – и образец без добавок. При 20 К и полях от 1,5 Тл образец с 12% $BaSnO_3$ имеет критический ток выше, чем у образца с 6% $BaSnO_3$.

Большой критический ток для образца с 12% BaSnO₃ по сравнению с полученным в аналогичных условиях роста образцом с 6% BaSnO₃ можно объяснить тем, что при столь низких температурах разница T_c между этими образцами не вносит заметного вклада в разницу критических токов, а при полях выше 1.5-2 Тл для индивидуального пиннинга вихрей требуется большее количество наноколонн станната бария, что доступно только в образце с 12 % добавки.

Причина, по которой цирконат бария обеспечивает большой критический ток при низких температурах в сравнении со станнатом бария, менее понятна. Наиболее вероятная причина заключается в соотношении между коэффициентами термического расширения ВТСП и перовскита, различающемся для случая GdBaCuO+BaZrO₃ и GdBaCuO+BaSnO₃. Соотношение коэффициентов термического расширения (13×10^{-6} 1/К для ВТСП в с-направлении, 3×10^{-6} 1/К у BaZrO₃, 9×10^{-6} 1/К у BaSnO₃) говорит о том, что с понижением температуры деформированные области ВТСП, возникающие за счет деформации решетки матрицы вокруг включения и входящие в состав центра пиннинга, оказываются больше (или сама деформация сильнее) в случае цирконата бария, так как рассогласование параметров перовскита с ВТСП для BaZrO₃ выше, чем для BaSnO₃ при низкой (<50К) температуре, и эта разница больше, чем при 77 К. По мере нарастания магнитного поля отношение критических плотностей тока для образцов с цирконатом бария и со станнатом бария нарастает. Следовательно, в условиях внешнего магнитного поля, когда актуальна бóльшая эффективность пиннинга, преимуществом обладает цирконат бария.

Анализ графиков зависимости силы пиннинга от магнитного поля (Рис.4.5.6, рис.4.5.7., приложение 2) показывает, что по мере увеличения количества добавки максимум силы пиннинга смещается в сторону бóльших величин магнитного поля. Это объясняется следующим образом: по мере увеличения содержания добавок увеличивается количество наноколонн, являющихся основными центрами пиннинга перпендикулярного магнитного поля, что позволяет закрепить вихри большего по величине магнитного поля в режиме «один вихрь-один дефект». Образец без добавок выбивается из этой закономерности, так как в нем при отсутствии наноколонн проявляются присутствующие в значительном количестве менее эффективные центры пиннинга, представленные другими дефектами.

При 65 К были проведены 4-контактные измерения критических токов в полях разной ориентации относительно образца. Было показано (табл. 4.5.2, рис. 4.5.8-4.5.10),

что для нелегированных образцов по мере нарастания поля начинает проявляться значительная анизотропия. Для образцов, легированных BaSnO_3 , зависимость критического тока от магнитного поля остается изотропной. Видно, что анизотропия уменьшается при переходе от 77 К к 65 К как для легированных образцов, так и для нелегированного образца, что говорит об усилении пиннинга перпендикулярного поля как специально введенными, так и естественными дефектами с понижением температуры.

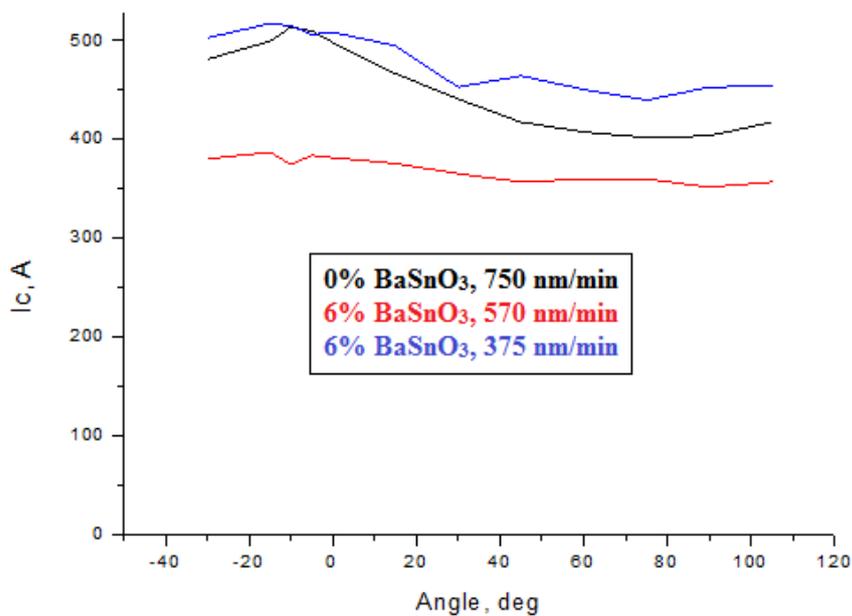


Рис. 4.3.8. Угловая зависимость критического тока при 65 К, 0.1 Тл.

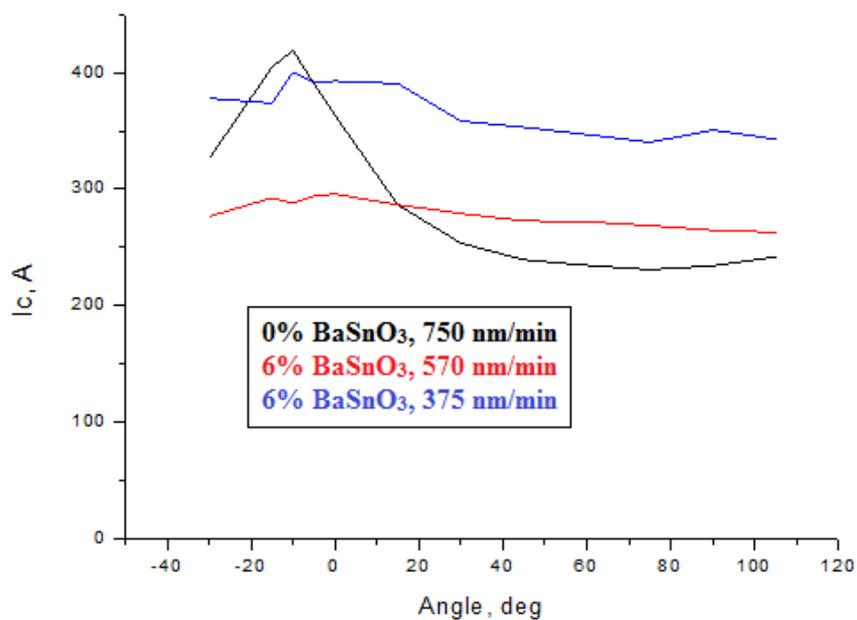


Рис. 4.5.9. Угловая зависимость критического тока при 65 К, 0,3 Тл.

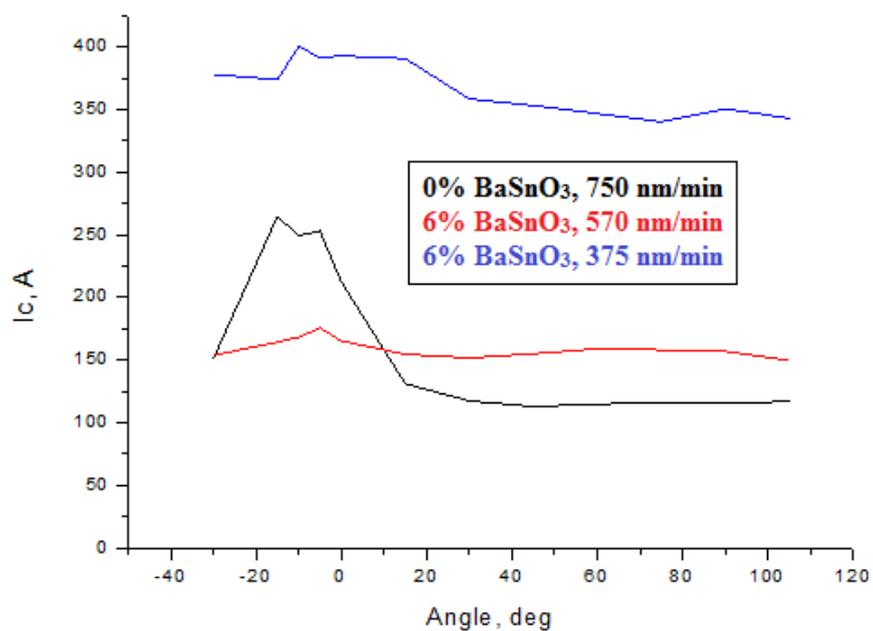


Рис. 4.5.10. Угловая зависимость критического тока при 65 К, 1Тл.

Табл. 4.5.2. Зависимость критических токов образцов от температуры, величины и направления поля.

T	B	Образец	$I_c(H ab)$	$I_c(H c)$	$I_c(H c) / I_c(H ab)$
77 К	0.1 Т	Без добавок	330	210	1,57
77 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	175	142	1,23
77 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	214	163	1,31
77 К	0.3 Т	Без добавок	246	113	2,18
77 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	159	113	1,41
77 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	123	97	1,27
77 К	1 Т	Без добавок	141	49	2,88
77 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	61	52	1,173077
77 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	84	56	1,5
65 К	0.1 Т	Без добавок	514	404	1,27
65 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	382	352	1,09
65 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	514	453	1,13
65 К	0.3 Т	Без добавок	419	234	1,79
65 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	288	265	1,09
65 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	400	351	1,14
65 К	1 Т	Без добавок	264	115	2,30
65 К		6% BaSnO ₃ , 570 нм/мин	176	157	1,12
65 К		6% BaSnO ₃ , 375 нм/мин	400	350	1,14

4.6. Синтез нанокompозитов YBaCuO-BaSnO₃/BaZrO₃ методом MOCVD

Метод химического газофазного осаждения был применен для получения биаксиально-текстурированных пленок YBaCuO на протяженных металлических лентах, покрытых системой буферных слоев. В качестве прекурсоров использовалась смесь Y(thd)₃, Ba(thd)₂*tetraglyme, Cu(thd)₂. Выбор мольных соотношений прекурсоров (1:1,18:1,56) был сделан на основе большого предыдущего опыта научной группы и обусловлен двумя фактами: инконгруэнтностью процесса MOCVD, приводящей к отличию составов смеси прекурсоров и получаемой пленки, и отличием оптимального с точки зрения повышения критической плотности тока состава пленки от катионной стехиометрии чистой Y123-фазы. Последнее обусловлено несколькими факторами: избыток меди позволяет сформировать легкоплавкие фазы оксида меди, улучшающие диффузионную подвижность в растущей пленке, что облегчает эпитаксиальный рост ВТСП, а избыток иттрия (123- точечная фаза для Y и Gd) кристаллизуется в пленках в форме наночастиц Y₂O₃, оказывающихся эффективными искусственными центрами пиннинга собственного магнитного поля. В нашем случае избыток иттриевого компонента задается уже составом таблетки прекурсоров и передается пленке в процессе осаждения из газовой фазы. В то же время необходимость избыточного количества бария по сравнению с медью в смеси прекурсоров связана с меньшим в сравнении с медью коэффициентом переноса бария из-за меньшей летучести разнолигандного комплекса бария.

Введение цирконата бария успешно осуществлено двумя способами. В первом случае к таблетке смеси прекурсоров просто добавлялось требуемое количество Zr(thd)₄ и равное ему по молям дополнительное количество Ba(thd)₂*tetraglyme. При этом мольное отношение вводимого дивалоилолметаната циркония к дивалоилолметанату иттрия рассматривалось как закладываемое соотношение между YBaCuO и BaZrO₃. Второй подход заключался в одновременном использовании двух таблеток прекурсоров, одной – стандартного состава для ВТСП, а второй – для вводимой добавки Ba(thd)₂*tetraglyme и Zr(thd)₄ в соотношении 1:1. Такой подход был реализован благодаря конструкции установки MOCVD, имеющей два питателя, параллельно подсоединенные к реактору осаждения. При этом закладываемое соотношение между матрицей ВТСП и перовскитным включением варьировали, изменяя скорости стачивания таблеток. Прекурсоры из разных таблеток попадали в 2 различных испарителя и оттуда в виде паров поступали в реактор по двум независимым горячим линиям, соединяющимся незадолго до

зоны осаждения. При работе с цирконатом бария оба подхода показали свою состоятельность, при этом значительной разницы в получаемых составах образцов не замечено.

Для введения станната бария в качестве прекурсора применялся ацетат олова (2+), в силу значительно большей простоты получения в сравнении с дипивалоилметанатом олова. Предпринимались попытки пользоваться как первым, так и вторым подходом. Прекурсоры олова и дополнительной части бария брались в равных долях при использовании единственной таблетки, а при использовании двух таблеток в дополнительную таблетку к ацетату олова прекурсор бария не добавлялся. Олово в количествах, превышающих фоновый сигнал метода РСМА, обнаруживалось в осажденных пленках только при введении ацетата олова в таблетку с прекурсорами Y, Ba и Cu. Последнее может быть объяснено тем, что на одной из стадий (при совместном нахождении комплексов в таблетке, при сублимации в испарителе, при транспорте комплексов в газообразном виде по горячим линиям) происходит взаимодействие – обмен лигандами между ацетатом олова и дипивалоилметанатами других металлов. Это должно привести к формированию дипивалоилметаната олова или смешанно-лигандного комплекса, обладающего либо большей устойчивостью в процессе испарения и транспортировки по горячим линиям, либо бóльшим давлением пара.

Наличие олова и циркония в пленках анализировали методом РСМА. Было показано, что в условиях получения, оптимальных с точки зрения критической плотности тока в собственном поле для нелегированного сверхпроводника, добавки циркониевого/оловянного и бариевого прекурсоров приводили к формированию фазы цирконата/станната бария.

4.7. Структура нанокомпозитов $YBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом MOCVD.

Было показано, что при введении до 20% (состав прекурсора) цирконата бария двуслойная текстура ВТСП сохраняется (рис. 4.7.1, 4.7.3). То же самое можно сказать и о введении до 10% станната бария.

В связи с особенностями объекта исследования, определение фазового состава при добавлении циркония/олова требовало применения дополнительных рентгеновских

методов, помимо РФА. Выше в разделе «Анализ текстуры нанокomпозитов $\text{GdBaCuO-BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$. Влияние перовскитной добавки на содержание a -ориентированных зерен матрицы» уже пояснялось, что на дифрактограммах РФА, наблюдается только один пик для цирконата бария (002), к тому же частично накладывающийся на пик оксида магния (002), используемого в качестве одного из буферных слоев, и хастеллоя (111), служащего материалом подложки. Проанализировать наличие цирконата бария на фоне пиков MgO и хастеллоя удастся только по изменению суммарной интенсивности результирующего пика при изменении концентрации перовскитной добавки, поскольку интенсивности пиков подложки и буферного слоя при этом неизменны (рис. 4.7.2).

Для подтверждения наличия фаз цирконата/станната бария а также проверки гипотезы относительно их биаксиальной текстуры, уже наблюдавшейся в случае станната бария как включения в составе образцов GdBaCuO , полученных методом PLD и описанных в первой части настоящей работы, было проведено φ -сканирование для рефлекса (110) $\text{BaZrO}_3/\text{BaSnO}_3$ с наклоном образца на 45° . Оно показало наличие 4 пиков на расстоянии 90° друг от друга (рис. 4.7.3), что может быть истолковано только как рефлекс $\text{BaZrO}_3/\text{BaSnO}_3$, так как (111) ориентация хастеллоя при этом угле наклона образца вообще не дает рефлексов, а оксид магния, обладая гранецентрированной решеткой, не имеет рефлекса (110) и никакого другого в этой области углов $2\Theta/\omega$. То, что пиков на φ -скане именно 4, позволяет утверждать наличие единственной ориентации в плоскости подложки. Можно записать эпитаксиальное соотношение между матрицей и включениями: $\text{YBaCuO}(001)\|\text{BaZrO}_3(001)$, $\text{YBaCuO}[100]\|\text{BaZrO}_3[100]$, аналогичное соотношение справедливо и для BaSnO_3 .

При более внимательном рассмотрении данных рентгеновской дифракции можно отметить, что по мере увеличения содержания цирконата бария происходит сдвиг положения пика (006) ВТСП в сторону меньших углов (рис. 4.7.2), что говорит об увеличении размера элементарной ячейки вдоль оси c за счет эпитаксиальных взаимодействий.

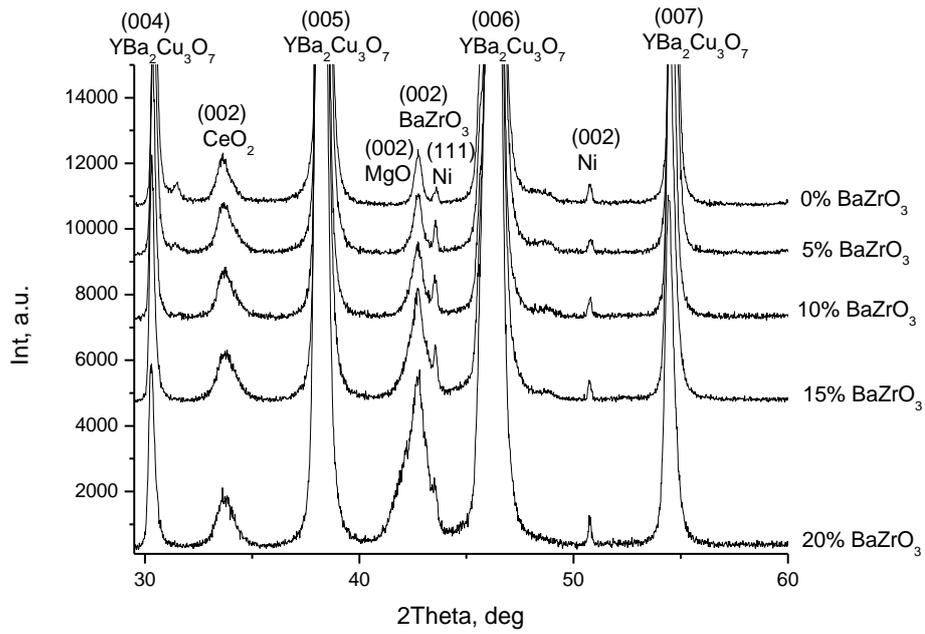


Рис. 4.7.1. РФА YBaCuO с различным содержанием добавки BaZrO_3 в интервале углов $20\text{-}60^\circ$.

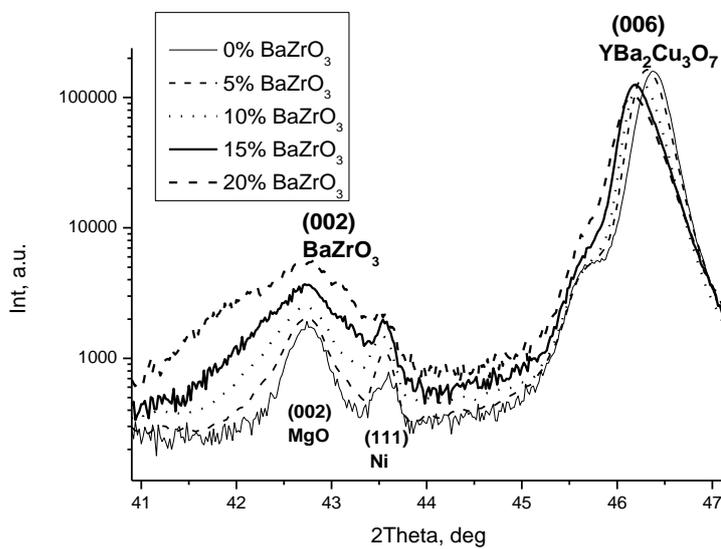


Рис. 4.7.2. Участок $41^\circ\text{-}47^\circ$ дифрактограммы YBaCuO с различным содержанием добавки BaZrO_3 .

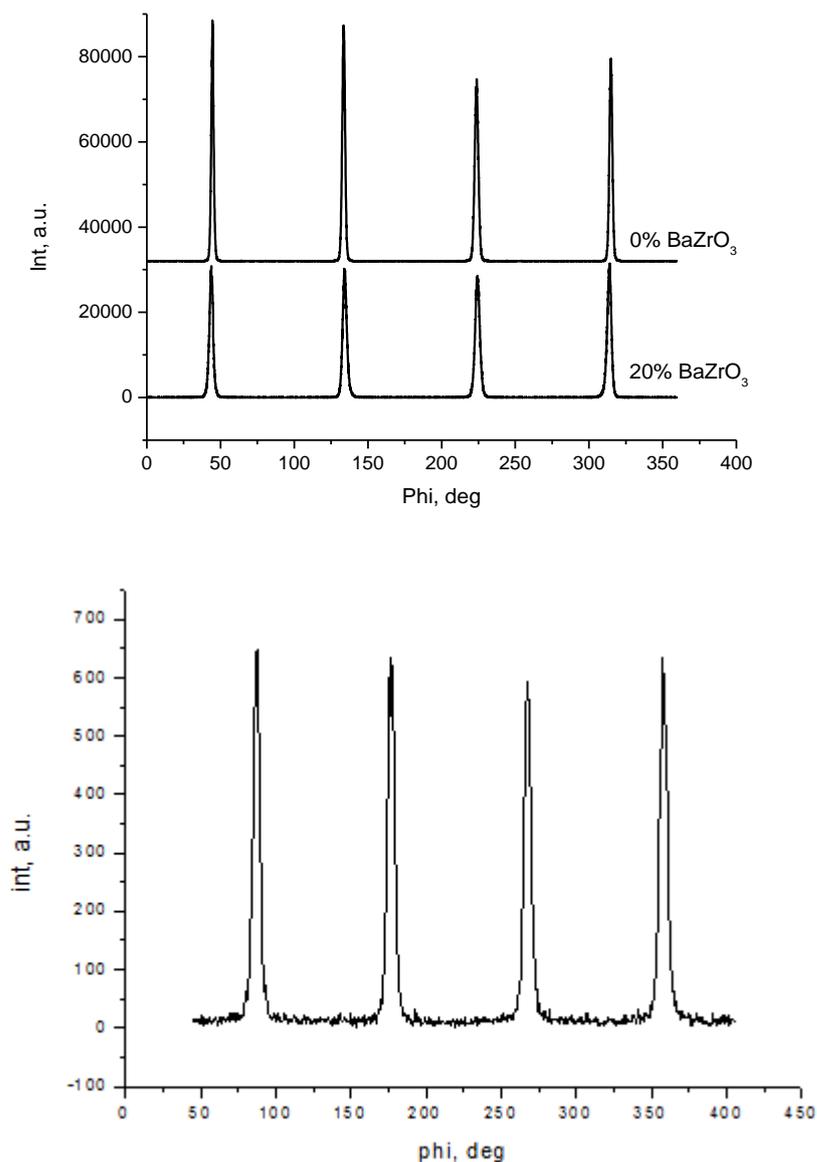


Рис. 4.7.3. Результаты ϕ -сканирования для рефлекса (103) $YBaCuO$ (сверху) и для (101)-рефлекса $BaZrO_3$

Анализ параметров элементарной ячейки для включений в составе наноконпозитов $BaSn(Zr)O_3$ - $YBaCuO$ (Приложение 3) проводился аналогично такому же исследованию наноконпозитов $BaSn(Zr)O_3$ - $GdBaCuO$. При исследовании станната бария под скользящим углом было установлено, что дифракционный максимум находится на $42,9^\circ$ градусах, что отвечает параметру решетки, равному $4,2164 \text{ \AA}$, причем это не зависит от окислительного состояния матрицы. Это аналогично ситуации с $BaSnO_3$ в матрице $GdBaCuO$. Для цирконата бария, находящегося в окисленной матрице, положение пика составляет $42,7^\circ$, что отвечает параметру решетки, равному $4,2348 \text{ \AA}$. Этот параметр

решетки оказывается больше, чем для цирконата бария в составе матрицы GdBaCuO , как окисленной, так и неокисленной.

Для исследования (002)-пиков перовскитов в стандартной геометрии РФА сначала снималась данная область для образца, перовскитных добавок не имеющего, для анализа положения и интенсивности пиков (002) оксида магния и (111) хастеллоя (аналогично рассмотренному в главе 4.4). Так как использовалась другая подложка, данный участок дифрактограммы выглядел несколько иначе, но с точностью до $0,1^\circ$ положения пиков совпадали. При рассмотрении образцов, содержащих добавки станната и цирконата бария, мы столкнулись со значительными странностями: пик (002) перовскита оказывался значительно левее положения, характерного для данной фазы в порошковом виде, при том, что напряжения на интерфейсе, по которому происходило сращивание с ВТСП, должны были давать отклонение в противоположную сторону. Так для станната бария устойчиво получалось $42,7^\circ$ - $42,8^\circ$, вне зависимости от окислительного состояния матрицы и того, фиксируем ли мы все параметры пиков подложки при аппроксимации профиля, то есть параметр решетки получается не только больше порошкового, но и немного больше параметра в тех же образцах в горизонтальном направлении. Та же самая ситуация характерна и для цирконата бария, где положение пика (002) в окисленных образцах составляет $42,3^\circ$ - $42,7^\circ$. В неокисленных образцах положение пика (002) цирконата бария все же немного левее, чем в соответствующих им окисленных $42,3^\circ$ - $43,6^\circ$.

Такое смещение пика, свидетельствующее об увеличении параметра ячейки по всем направлениям, может быть приписано в случае станната бария восстановлению некоторой части олова до двухвалентного состояния или замещением части атомов олова на более крупный элемент – иттрий; существование одновалентной меди в данных условиях, невозможно. В случае цирконата единственная гипотеза – замена циркония на иттрий. Меньшая достоверность и надежность наблюдений в случае образцов композитов на основе YBaCuO в сравнении с композитами на основе GdBaCuO объясняется в основном большей интенсивностью пиков подложки, накладывающихся на анализируемые пики перовскитов.

Для исследования напряженно-деформированного состояния нанокompозита YBaCuO-BaZrO_3 , помимо рентгеновской дифракции, использовались методы EXAFS и XANES, основанные на анализе тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения циркония и меди. Исследования методом XANES для края поглощения

циркония показали, что нановключения цирконата бария имеют характерный для данной фазы участок спектра поглощения. Но есть некоторые отличия от спектра обычного цирконата бария: положение максимумов на Фурье-преобразовании спектра смещено влево (рис. 4.7.4), что показывает уменьшение длины связей между атомами циркония и его ближайшими соседями первого, второго и третьего порядков. Такое уменьшение связано с деформацией сжатия BaZrO_3 под действием топотаксиальных напряжений от ВТСП.

Изменение длин связей Zr-O показывает, что Глейзеровский механизм (склонение октаэдров без их деформации) [103] искажения перовскитной решетки под действием внешних напряжений в данном случае либо не реализуется, либо не является единственным. Здесь уместно провести параллель между результатами по образцам YBaCuO-BaZrO_3 , полученным методом МOCVD, и результатами по образцам GdBaCuO-BaZrO_3 , полученным методом PLD которые были описаны выше. В обоих случаях методом рентгеновской дифракции мы обнаруживаем сжатие BaZrO_3 вдоль вертикальной оси и расширение в горизонтальной плоскости, в то же время в образцах YBaCuO-BaZrO_3 методом XANES мы наблюдаем сокращение связей циркония в первом координационном полиэдре, т.е вклад не-Глейзеровского механизма деформации перовскитных наночастиц. Исходя из общности результатов по рентгеновской дифракции и аналогии этих двух систем, есть основание полагать, что и в композитах GdBaCuO-BaZrO_3 также может действовать не-Глейзеровский механизм.

Можно видеть, что наиболее сильное уменьшение длин связей в BaZrO_3 по сравнению с порошком BaZrO_3 наблюдается для образцов, содержащих 5% этой добавки. При наличии 10 или 20% BaZrO_3 в образце решетка цирконата бария оказывается искажена меньше. Однозначного объяснения у этого факта пока нет. Наиболее вероятное объяснение: по мере увеличения содержания цирконата бария деформация решетки ВТСП-матрицы растет (что подтверждается рентгеновскими данными), а из-за этого ВТСП, будучи сильнее искаженным и имея параметр решетки, более близкий к цирконату бария, слабее искажает решетку цирконата бария.

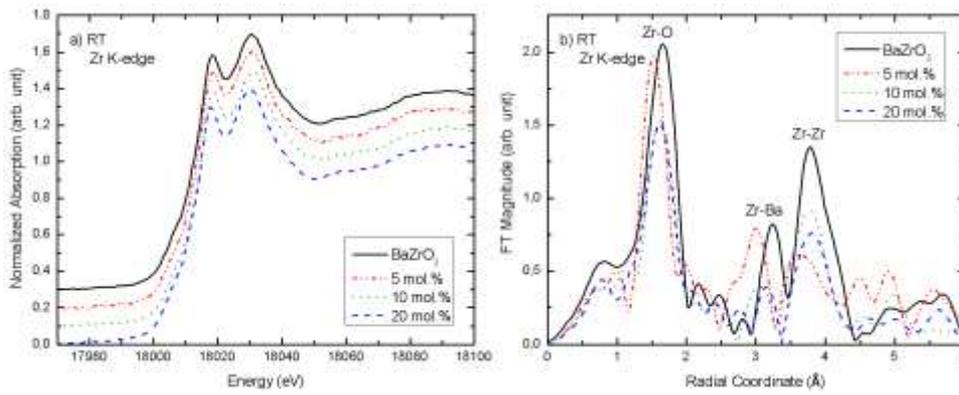


Рис. 4.7.4. XANES: тонкая структура края поглощения циркония (слева) и ее Фурье-преобразование (справа).

Помимо изменения длины связей в BaZrO_3 , исследовалось изменение длин связей в сверхпроводящей матрице как функция процентного содержания BaZrO_3 . Для этого снимался EXAFS/XANES с края поглощения меди. Анализировалась связь медь-кислород, а именно фактор Дебая-Валлера, характеризующий уширение пика, отвечающего данным связям на Фурье-преобразовании спектра XANES, вследствие тепловых колебаний и неоднородных деформаций решетки (рис. 4.7.5).

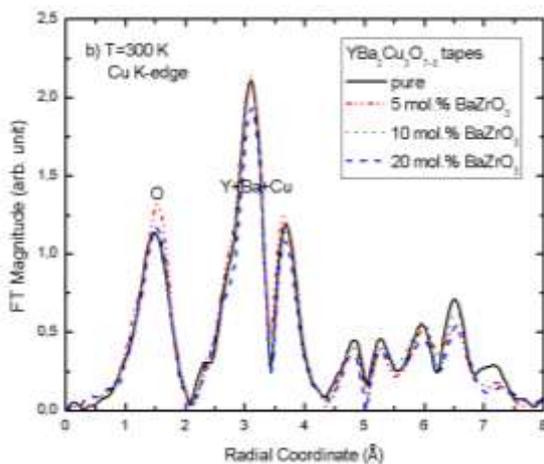


Рис. 4.7.5. Фурье-преобразование спектра EXAFS/XANES для края поглощения меди в составе МОСVD YBaCuO образцов с разным содержанием BaSnO_3 .

Такое исследование было проведено для различных температур в интервале 4-300 К. Подставив полученные данные в формулу $\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \frac{\hbar^2}{2k\mu T_E} \coth\left[\frac{T_E}{2T}\right]$, определили значение статического фактора Дебая-Валлера и температуры Эйнштейна. А из нее,

пользуясь формулой $T_E \sim \sqrt{k_{bond}/\mu}$, оценили жесткость связей медь-кислород для образцов с различным содержанием добавки (рис. 4.7.6).

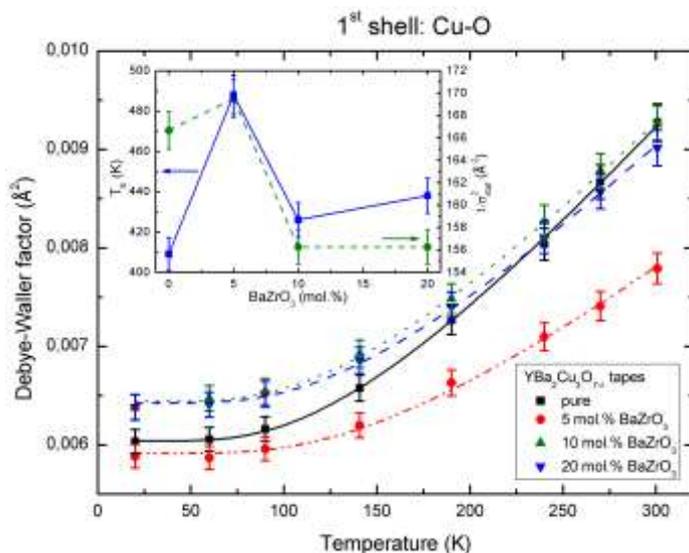


Рис. 4.7.6. Зависимость фактора Дебая-Валлера связи Cu-O от температуры для образцов с 0-20% BaZrO₃ (основная картинка) и зависимости статического фактора Дебая-Валлера и температуры Эйнштейна от концентрации добавки цирконата бария.

В процессе исследований текстуры MOCVD-образцов рентгеновскими методами было показано, что цирконат бария подавляет рост *a*-ориентированных зерен матрицы YBaCuO (рис. 4.7.7). Это наблюдение аналогично описанному выше для PLD-образцов GdBaCuO и, по-видимому, эти явления имеют общую природу.

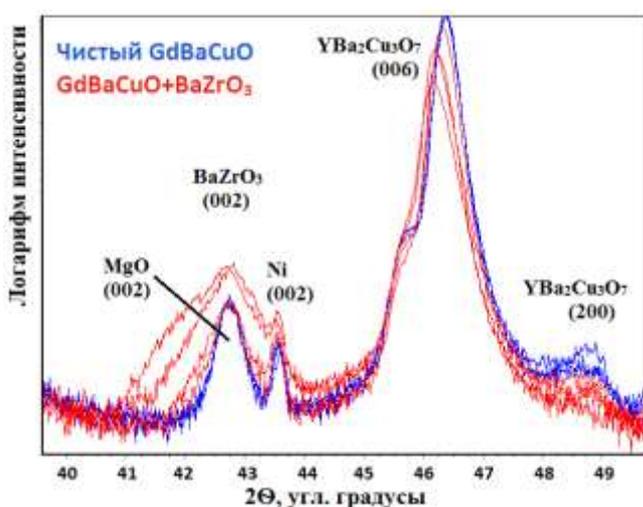


Рис. 4.7.7. Участок РФА для нескольких образцов YBaCuO с добавками BaZrO₃ (красное) и без них (синее).

Синтез образцов, как было сказано выше, осуществлялся при различных скоростях роста с целью изучить их влияние на морфологию включений. Для этого два образца, содержащих 10% мольных цирконата бария, но синтезированных с различной скоростью роста, а также образец, содержащий сопоставимое количество станната бария (8.5% мольных) анализировались методом просвечивающей электронной микроскопии.

Анализируемые образцы представляют собой тонкие (порядка десятков нм) пластины, вырезанные вертикально из сверхпроводящего слоя и буферных слоев ВТСП-ленты при помощи сфокусированного ионного пучка. На образцах с добавками как BaSnO_3 , так и BaZrO_3 , полученных со сниженной скоростью роста (50-100 нм), отчетливо видны колоннообразные включения (рис. 4.7.8 и 4.7.9), сопровождающиеся появлением муара, обусловленного наложением кристаллических решеток ВТСП и перовскитного включения. Возможность определения длины наноколонн отсутствует, так как они нередко имеют наклон и/или изгибаются (это заметно, когда происходит в плоскости снимаемой картинки) и могут уходить вверх или вниз относительно плоскости рисунка. Но для двух вышеописанных образцов протяженность наноколонн составляет, как минимум, десятки нанометров. Для образца, содержащего 10% цирконата бария, но синтезированного при более высокой (200 нм) скорости роста, подобных колонн практически не наблюдается, но видны включения, слегка вытянутые вдоль вертикальной оси или не имеющие преимущественного направления с наибольшей протяженностью (рис. 4.7.10). Они имеют характерную ширину порядка 5-6 нанометров, что примерно соответствует горизонтальному размеру наноколонн цирконата бария в образце, полученном при меньшей скорости роста. Возможно, их диаметр несколько меньше, чем в случае наноколонн в образце, синтезированном при меньшей скорости роста, что может быть объяснено меньшим временем на сбор и кристаллизацию материала включения на растущей поверхности. Протяженность же данных включений в вертикальном направлении составляет 10-20 нм. Однозначно отличить данные включения от остальных примесных фаз, в частности от рассмотренных ниже Y_2O_3 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, формирующих горизонтальные плоскости, но могущих встречаться и в виде отдельных включений, для данного образца в некоторых случаях не представляется возможным.

Установление точного диаметра включений представляется затруднительным, так как они видны исключительно в форме муара. Также, судя по наблюдениям, диаметр наноколонн варьируется от колонны к колонне и вдоль каждой из них. Совокупность этих факторов объясняет достаточно значительный разброс в наблюдаемых толщинах

наноколонн. Так или иначе, сделанные наблюдения позволяют установить, что станнат бария в среднем формирует более толстые наноколонны, чем цирконат, как и в методе PLD. Наиболее вероятно, этот факт объясняется тем, что в силу большей (по модулю) энергии образования цирконата бария из простых оксидов в сравнении со станнатом бария для цирконата бария наблюдается большее пересыщение и формирование большего числа центров кристаллизации, на каждый из которых материала добавки приходится меньше. А большая (по модулю) энергия формирования цирконата объясняется тем, что фактор толерантности в нем ближе к единице.

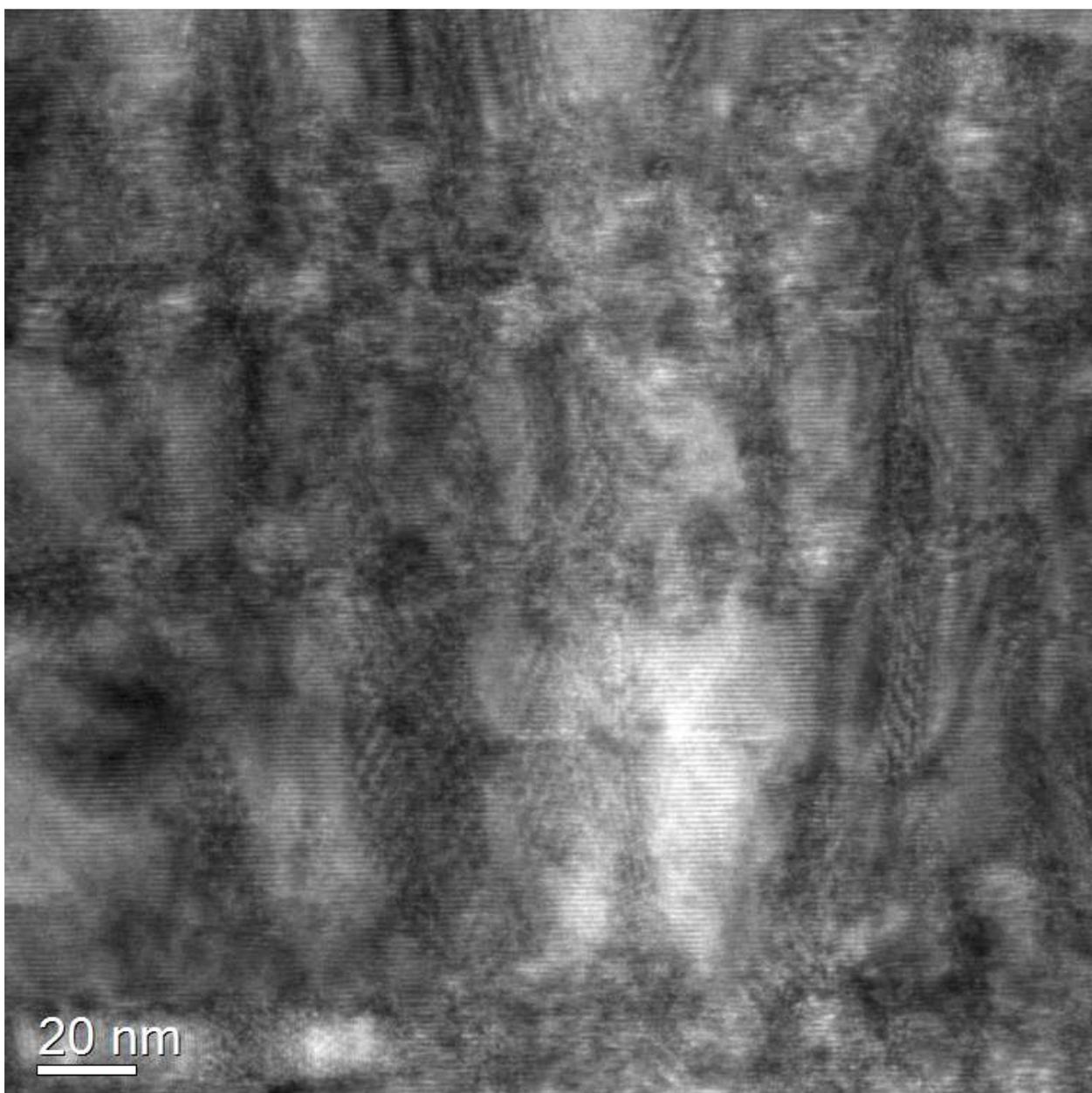


Рис. 4.7.8. ПЭМ ВР образца, содержащего 8.5% BaSnO₃ и выращенного со скоростью 100 нм/мин (медленно).

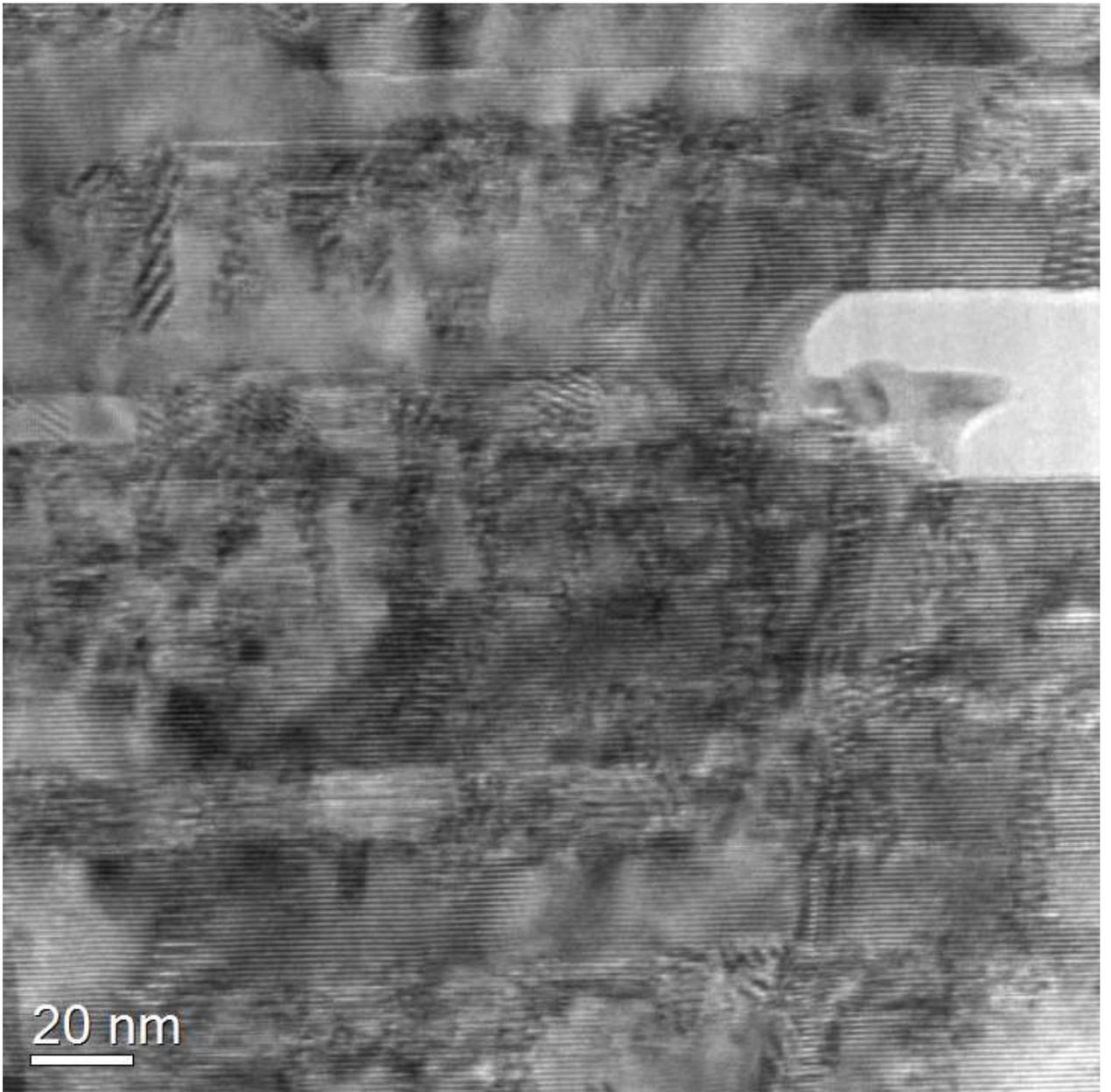


Рис. 4.7.9. ПЭМ ВР образца, содержащего 10% BaZrO₃ и выращенного со скоростью 50 нм/мин (медленно).

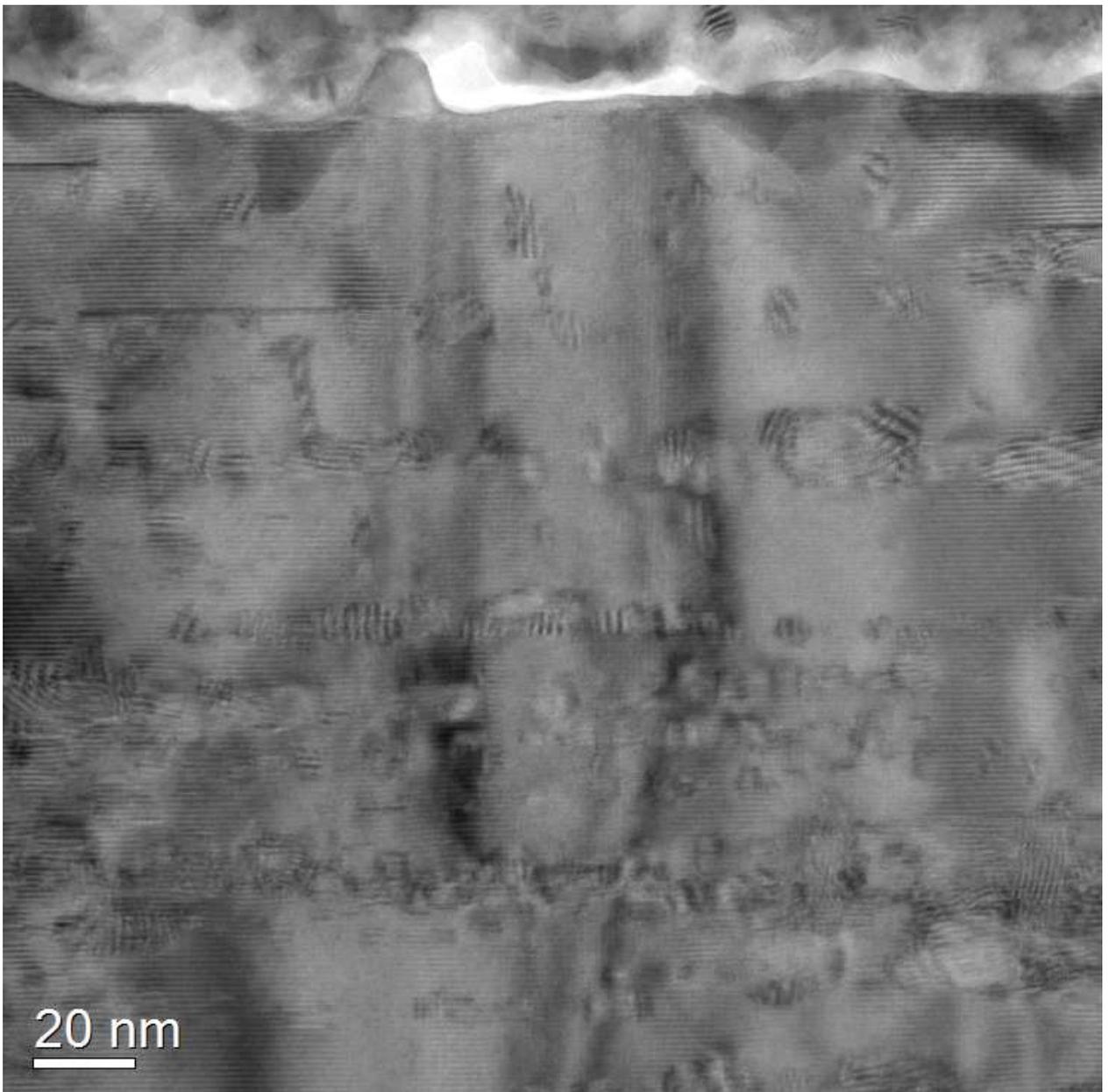


Рис. 4.7.10. ПЭМ ВР образца, содержащего 10% BaZrO₃ и выращенного со скоростью 200 нм/мин (быстро).

Для всех изученных образцов характерны горизонтальные включения, представляющие собой плоскости толщиной порядка 7-15 нм и расположенные на расстоянии от 30 до 100 нм друг от друга. Расположение данных плоскостей нерегулярно: часть из них находятся близко друг от друга, а часть значительно дальше. В некоторых случаях данные плоскости прерывают нанокolonны перовскитных включений (для тех образцов, где эти нанокolonны ярко выражены), в некоторых нанокolonны проходят сквозь них. Возможно, часть перовскитной добавки содержится в составе данных плоскостей, не обнаруженная используемыми методами.

Сами прослойки представляют собой включения Y_2O_3 , что подтверждается Фурье-преобразованием участка изображения ПЭМ ВР, содержащего данное включение (Рис. 4.7.11), и сопоставлением полученного расположения максимумов интенсивности с теоретическим их положением для решетки Y_2O_3 (Табл. 4.7.1). Топотаксиальное соотношение при этом оказывается следующим: $(010)Y_2O_3 \parallel (001)GdBa_2Cu_3O_7$; $[101]Y_2O_3 \parallel [100]GdBa_2Cu_3O_7$.

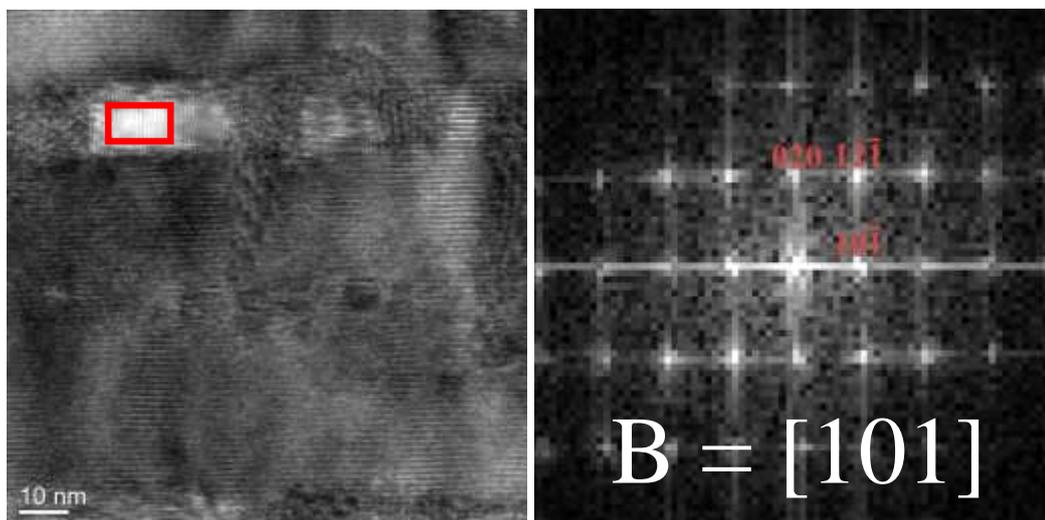


Рис. 4.7.11. ПЭМ ВР (слева) и Фурье-преобразование его участка, содержащего горизонтальное включение, (справа) на примере образца, содержащего 8.5% $BaSnO_3$ и выраженного со скоростью 100 нм/мин.

Табл. 4.7.1. Сравнение экспериментально наблюдаемых и теоретических межплоскостных расстояний и углов для Y_2O_3 .

hkl	$10\bar{1}$	$12\bar{1}$	020
d_{exp} (Å)	7.5	4.3	5.3
d_{theor} (Å)	7.5005	4.3304	5.3036
α_{exp} , угл.град.	0	53.5	89.5
α_{theor} , угл.град.	0	54.73561	90

4.8. Сверхпроводящие свойства нанокompозитов $YBaCuO-BaSnO_3/BaZrO_3$, полученных методом MOCVD

Для полученных образцов были измерены величины критических токов при 77К в собственном поле и во внешних магнитных полях величиной 1 и 3 Тл перпендикулярной относительно образца ориентации 4-контактным методом. Для полей до 5 Тл при 77 К критические токи были определены на основании данных о гистерезисе намагниченности. Для набора образцов, полученных с использованием двух таблеток (одна для ВТСП, вторая для $BaZrO_3$), получилось, что 5% и 10% мольных добавки цирконата бария повышали критический ток как в собственном поле, так и во внешних полях, а при дальнейшем добавлении цирконата бария происходило уменьшение критического тока (рис. 4.8.1).

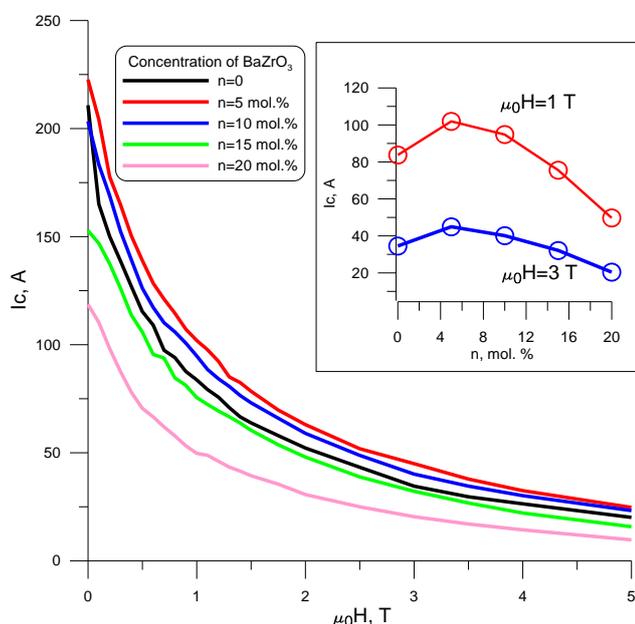


Рис. 4.8.1. Зависимости критического тока образцов $YBaCuO$ с различным содержанием $BaZrO_3$ от величины внешнего магнитного поля, измеренные на основе данных о гистерезисе намагниченности, и зависимость критического тока при 1 Тл и 3 Тл перпендикулярного поля от содержания $BaZrO_3$.

Что касается образцов, полученных с использованием одной таблетки, включающей все необходимые компоненты, во всех проведенных экспериментах наблюдалось снижение критического тока в собственном поле для любых введенных концентраций добавки относительно недопированного образца.

В качестве экспресс-теста на пиннинг применялось измерение критического тока 4-контактным методом в перпендикулярном поле 0,5 Тл, создаваемом постоянными магнитами, и нахождение его отношения к аналогично измеренному критическому току в нулевом поле. Для обычных образцов без перовскитных добавок оно составляло 19-23%. В случае введения цирконата бария с использованием как отдельных таблеток, так и единственной таблетки, в при обычной скорости роста (200 нм/мин) оно не изменялось вплоть до 20% добавки. При снижении скорости роста в 2-4 раза в обеих установках происходило увеличение этого отношения до 28-35% для содержащих порядка 10% BaZrO₃ или BaSnO₃ образцов (табл. 4.8.1). В отдельном эксперименте при температуре заметно выше оптимальной соотношение критических токов получилось 40% (Рис. 4.8.2). Эти наблюдения соответствуют литературным данным. В работе [36] приводится качественное обоснование полезности пониженных скоростей роста и повышенной температуры для создания искусственных центров пиннинга, более хорошо функционирующих в перпендикулярном поле. В работах [39, 40] группой Сельваманикама для метода MOCVD также приводится количественная величина скорости роста пленок, при которой ИЦП значительно повышают устойчивость СП свойств образца к перпендикулярному магнитному полю, и эта величина совпадает с той величиной, при которой в нашей работе ИЦП начинают оказываться полезными.

Табл. 4.8.1. Лифт-факторы ($I_c(B)/I_c(B=0)$) в зависимости от состава образцов, их скорости роста и температуры синтеза.

Состав	Скорость роста, нм/мин	Температура синтеза, °С	Лифт-фактор, %
YBaCuO без ИЦП	200	960	19±0,5
5% BaZrO ₃	200	960	23±0,5
10% BaZrO ₃	200	960	24±0,5
15% BaZrO ₃	200	960	20,5±0,7
20% BaZrO ₃	200	960	20±0,7
YBaCuO без ИЦП	100	960	23,4±0,8
10% BaSnO ₃	100	960	34±1,4
10% BaZrO ₃	100	960	33,3±0,9
10% BaZrO ₃	50	960	30,7±0,6
10% BaZrO ₃	100	930	26
10% BaZrO ₃	100	990	42

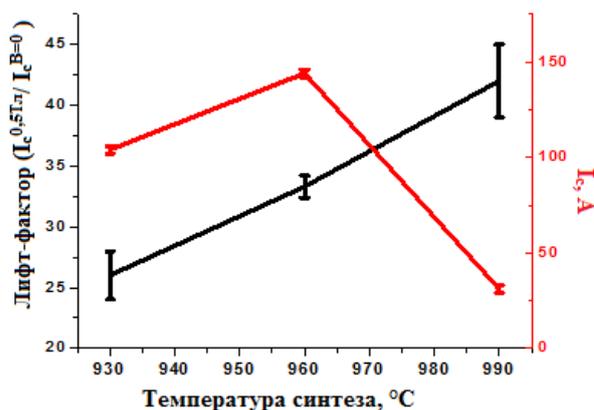


Рис.4.8.2. Зависимость лифт-фактора $I_c^{0.5T}/I_c^{SF}$ при 77К и перпендикулярной ориентации магнитного поля от температуры синтеза нанокompозитов YBaCuO-10% BaZrO₃.

Наиболее интересный из образцов с добавками, характеризующийся как высокой величиной критического тока в собственном поле, так и высоким лифт-фактором, был подвергнут измерениям критического тока в перпендикулярном внешнем магнитном поле до 9 Тл при температурах 77 К, 65 К и 22 К (рис. 4.8.3). Этот образец имеет меньший критический ток по сравнению с образцом без добавок при любых полях при 77 К, тогда как при 65 К в полях 0,5 - 3 Тл его критический ток выше, чем у образца сравнения; при 22 К его критический ток выше во всем исследуемом диапазоне 0-9 Тл.

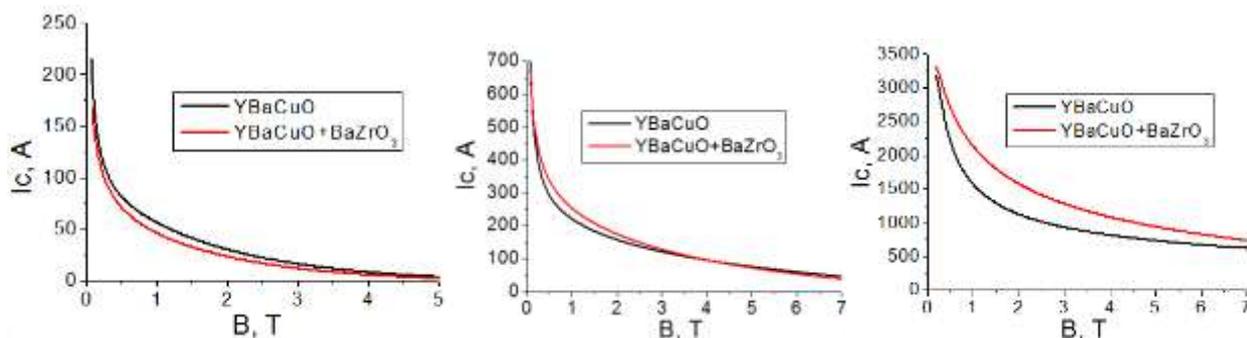


Рис. 4.8.3. Сравнение полевых зависимостей критических токов для образца без цирконата бария (черный) и с цирконатом бария (красный) при температурах 77 К (слева), 65 К (в центре), 22 К (справа).

4.9. Заключение

Было показано, что введение до 18% мольных BaSnO_3 не мешает $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ сохранять двуосную текстуру, то же самое относится к введению BaZrO_3 в количестве 6% мольных. Также было выявлено, что сами нановключения растут в двуосно-текстурированном состоянии, будучи эпитаксиально связанными с ВТСП: $(001)\text{BaSn}(\text{Zr})\text{O}_3 \parallel (001)\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; $[100]\text{BaSn}(\text{Zr})\text{O}_3 \parallel [100]\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. При этом текстура BaSnO_3 и BaZrO_3 в обоих направлениях отличается меньшей остротой в сравнении с текстурой ВТСП: при φ -сканировании рефлекса $(101) \text{BaMO}_3$ ПШПВ составляет 4.5° вместо $2^\circ-3^\circ$ для $(103) \text{GdBaCuO}$ и $2^\circ-2.5^\circ$ для ω -сканирования $(002) \text{BaMO}_3$ вместо $1^\circ-1.5^\circ$ для $(005) \text{GdBaCuO}$. Композиты на основе YBaCuO , содержащие до 20% BaZrO_3 и до 10% мол. BaSnO_3 ведут себя аналогично.

По мере увеличения содержания добавок, происходит сдвиг пиков (001) ВТСП на РФА в сторону меньших углов, то есть увеличение c -параметра сверхпроводника из-за когерентного сращивания его с перовскитом, утроенная длина ребра элементарной ячейки которого превышает длину ребра ячейки ВТСП вдоль направления c .

Мы обнаружили снижение тенденции к росту a -ориентированных зерен матриц как GdBaCuO , так и YBaCuO при добавлении BaZrO_3 . Хотя механизм влияния BaZrO_3 на рост a -зерен ВТСП в точности не установлен, мы полагаем, что этот результат обусловлен влиянием механических напряжений, возникающих в c -ориентированной матрице нанокompозита вокруг включений, поскольку сам c -ориентированный слой REBaCuO является наилучшим темплейтом для роста a -ориентированных зерен. Отсутствие аналогичного явления в случае BaSnO_3 объясняется меньшим рассогласованием параметров решетки BaSnO_3 с ВТСП, приводящим к меньшей деформации решетки ВТСП.

Согласно ПЭМ высокого разрешения, в полученных методом PLD нанокompозитах $\text{GdBaCuO}/\text{BaSnO}_3(\text{BaZrO}_3)$ включения образуют нанокolonны, вытянутые вдоль оси c GdBaCuO . Их длина составляет, как минимум, десятки нм, однако их извилистость, приводит к выходу из анализируемой плоскости сечения образца и не позволяет достоверно установить, являются ли они непрерывными по всей толщине пленки от подложки до поверхности образца. Диаметр нанокolonн составляет около 5 нм для BaZrO_3 и около 8 нм для BaSnO_3 . При этом контраст, наблюдающийся на снимке близлежащей к границе с включением области сверхпроводника диаметром около 20 нм,

говорит о деформации этих областей под действием топотаксиальных напряжений. Анализ результатов ПЭМ большой серии образцов показал, что диаметр и форма наноколонн от содержания BaSnO_3 в образце не зависят, а их концентрация в площади поперечного среза образца нарастает по мере увеличения содержания BaSnO_3 .

Введение как BaSnO_3 , так и BaZrO_3 приводит к снижению критической температуры по сравнению с нелегированным образцом GdBaCuO , причем снижение T_c увеличивается по мере роста концентрации добавки. BaZrO_3 дает большее снижение T_c по сравнению с BaSnO_3 той же концентрации. J_c в собственном поле при 77 К ведет себя аналогично T_c .

При этом измерения j_c во внешних полях дают более сложную картину. При рассмотрении образцов, полученных в идентичных условиях, все легированные образцы имеют j_c ниже, чем у образца сравнения. Важно, что образец, полученный при сниженной в 2 раза относительно стандартной скорости роста, имеет j_c на 10% больше нелегированного при 1-3 Тл $V||c$, 77К (рис. 8). Значения лифт-факторов ($Lf = I_c^{B \neq 0} / I_c^{SF}$) при $V||c$ оказываются всегда выше для легированных образцов, чем для нелегированных. Для $V||ab$ лифт-факторы не изменяются при легировании. Из этого следует сделать вывод, что, с одной стороны, закрепление магнитных вихрей перпендикулярного поля при введении добавок BaSnO_3 или BaZrO_3 действительно улучшается (что согласуется с морфологией включений – вытянутых вдоль оси c наноколонн), но с другой стороны, эти добавки заметно влияют на свойства матрицы, снижая ее j_c . Последнее связано как со снижением доли сечения, занятого ВТСП-фазой в образце, так и с искажением кристаллической решетки сверхпроводника под действием описанных выше топотаксиальных напряжений.

Снижение скорости роста наноконструкций значительно повышает критический ток в собственном поле: на 45% при снижении скорости роста с 750 нм/мин до 570 нм/мин и на 80% при снижении скорости до 375 нм/мин; критические токи во внешних полях также при этом пропорционально возрастают. Так, образец с 6% BaSnO_3 , полученный со скоростью роста 375 нм/мин имеет критическую плотность тока при $V||c$ (77К) выше, чем образец без добавок, при 1-3 Тл $V||c$ (<65К) то же самое относится к образцу с 6% BaSnO_3 , выращенному при 570 нм/мин, а при 1-5 Тл $V||c$ (<50К) то же самое относится к образцу с 6% BaZrO_3 , выращенному при 750 нм/мин. При этом лифт-факторы от скорости роста не зависят.

В случае образцов основе YBaCuO , полученных методом MOCVD, лифт-факторы, напротив, сильно зависят от скорости роста пленок нанокompозитов. Причем повышение лифт-факторов за счет перовскитных добавок имеет место только для образцов, выращенных со скоростями 50-100 нм/мин. Образцы, полученные при больших скоростях роста, имеют столь же низкие лифт-факторы, что и образцы без добавок. Эти особенности СП свойств коррелируют с микроструктурой: по данным ПЭМ образцы, полученные при скоростях роста 50-100 нм содержат перовскитные нанокolonны, а полученные при больших скоростях – перовскитные наночастицы.

5. Выводы

1. Методами импульсного лазерного осаждения (PLD) и химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) на длинномерных металлических лентах-подложках получены сверхпроводящие тонкопленочные композиты RBCO (R=Gd, Y) с искусственными центрами пиннинга – перовскитами BaSnO_3 и BaZrO_3 .
2. Изучены текстурные и микроструктурные характеристики полученных композитов. Показано, что использованные методы и условия синтеза приводят к полукогерентному срастанию (топотаксии) *c*-ориентированных матриц RBCO (R=Gd, Y) и изолирующих включений $\text{Ba}(\text{Sn}/\text{Zr})\text{O}_3$, образующих нанокolonны толщиной 5-10 нм, вытянутые перпендикулярно поверхности композитной пленки. Установлено, что изменение содержания добавок $\text{Ba}(\text{Sn}/\text{Zr})\text{O}_3$ изменяет концентрацию нанокolonн в матрице, но не их характерные размеры. Впервые предложена модель, объясняющая обнаруженный экспериментально наклон нанокolonн относительно перпендикуляра к (001)-плоскостям сверхпроводящей матрицы.
3. Подтверждено, что на границе ВТСП-матриц и несверхпроводящих включений существуют упругие напряжения встречного знака, связанные с различием параметров элементарных ячеек полукогерентных структур, увеличивающимся при окислении ВТСП-матрицы. Это явление, известное ранее для пленок на монокристаллических подложках, применительно к ВТСП-проводам второго поколения исследовано впервые. Область заметных деформаций ВТСП-матрицы, окружающая нанокolonны, распространяется на 10 нм и входит в состав центров пиннинга.
4. Впервые показано, что введение BaZrO_3 уменьшает склонность ВТСП-матриц к *a*-ориентированному росту как для GdBaCuO (PLD), так и для YBaCuO (MOCVD). Этот факт открывает возможность увеличения толщины и, соответственно, критического тока композитов $\text{RBCO}(\text{R}=\text{Gd}, \text{Y})\text{-BaZrO}_3$ в составе ВТСП-проводов второго поколения. BaSnO_3 не оказывает такого влияния.
5. Добавки перовскитов к PLD GdBaCuO снижают критическую температуру и критический ток в собственном поле при 77 К. Нанокolonны перовскитов создают анизотропные центры пиннинга, повышающие лифт-факторы в перпендикулярном магнитном поле. Уменьшение скорости роста нанокompозита в методе PLD способствует сильному увеличению критического тока в собственном поле, но не

влияет на лифт-фактор, в отличие от метода MOCVD, где уменьшение скорости роста повышает как критический ток, так и лифт-фактор.

6. Установлено, что метод PLD позволяет выращивать эффективные центры пиннинга в форме наноколонн при бóльших скоростях роста (до ~ 750 нм/мин) в сравнении с методом MOCVD (до ~ 100 нм/мин.)

Список литературы:

1. *Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. А. Гояла // М: ЛКИ. 2009.
2. J.E. Mathis, A. Goyal, D.F. Lee, F.A. List, M. Paranthaman, D.K. Christen, E.D. Specht, D.M. Kroeger, P.M. Martin, *Biaxially Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} Conductors on Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates with Critical Current Densities of 2–3 mA/cm²* // Japanese Journal of Applied Physics, 1998, V. 37, L1379–L1382.
3. D.T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, A.P. Malozemoff, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, J. Scudiere, M. Rupich, A. Goyal, E.D. Specht, P. Martin, M. Paranthaman, *Uniform performance of continuously processed MOD-YBCO-coated conductors using a textured Ni–W substrate* // Superconductor Science and Technology, 2003, V. 16, L19–L22.
4. В. Матиас, *Ориентированная кристаллизация тонких пленок под действием ионных пучков* // Российский химический журнал, 2013, т. 57(6), сс. 52-65.
5. W. Prusseit, G. Sigl, R. Nemetschek, C. Hoffmann, J. Handke, A. Lumkemann, H. Kinder, *Commercial coated conductor fabrication based on inclined substrate deposition* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005, V. 15, pp. 2608 - 2610.
6. X.D. Wu, S.R. Foltyn, P.N. Arendt, W.R. Blumenthal, I.H. Campbell, J.D. Cotton, J.Y. Coulter, M.P. Maley, H.F. Safar, J.L. Smith, *Properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thick films on flexible buffered metallic substrates* // Applied Physics Letters, 1995, V. 67, p. 2397.
7. В.В. Шмидт, *Введение в физику сверхпроводников*, изд. 2-е, испр. и доп., М.: МЦНМО, 2000.
8. А.В. Гуревич, Р.Г. Минц, А.Л. Рахманов, *Физика композитных сверхпроводников* // М., Наука, Гл. ред. физ-мат литературы, 1987.
9. K. Matsumoto, P. Mele, *Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 014001.
10. D.C. Larbalestier, P.J. Lee, *New Developments in Niobium Titanium Superconductors* // Particle Accelerator Conference and International Conference on High Energy Accelerators, IEEE, 1996, pp. 1276-1281.

11. L.D. Cooley, L.R. Motowidlo, *Advances in high-field superconducting composites by addition of artificial pinning centres to niobium–titanium* // Superconductor Science and Technology, 1999, V. 12, R135–R151.
12. Xingchen Xu, *Prospects to Improve the Critical Current Density of Superconducting Nb₃Sn strands* // PhD Thesis, Ohio State University, Materials Science and Engineering, 2016.
13. P. Maier, E. Seibt, *Volume pinning force and upper critical field of irradiated Nb₃Sn* // Applied Physics Letters, 1981, V. 39, pp. 175-177.
14. S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. MacManus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley, *Materials science challenges for high-temperature superconducting wire* // Nature Materials, 2007, V. 6, pp. 631-642.
15. В.М. Пан, *Пиннинг и динамика вихрей Абрикосова, дефекты кристаллической структуры и проблема плотности критического тока в монокристаллах и биаксиально-ориентированных пленках ВТСП YBa₂Cu₃O_{7-x}*. // Успехи физических методов / Uspekhi Fizicheskikh Metodov, 2000, т. 1, сс. 49–152.
16. G. Mikhailova, L. Antonova, A. Troitskii, A. Didyk, V. Malginov, T. Demikhov, E. Suvorova, *Radiation resistance and generation of pinning centers in composite HTSC under heavy ion irradiation* // Physica Status Solidi C, 2013, V. 10, pp. 677-680.
17. Л.Х. Антонова, Т.Е. Демихов, А.В. Троицкий, А.Д. Юрасов, С.В. Самойленков, А.Ю. Дидык, А.П. Кобзев, В.С. Куликаускас, Г.Н. Михайлова, *Влияние протонного облучения p (2.5 МэВ) на критические параметры композитных ВТСП лент* // Перспективные Материалы, 2014, №5, сс. 34-39.
18. L. Antonova, T. Demikhov, A. Troitskii, A. Didyk, A. Kobzev, A. Yurasov, S. Samoilenkov, G. Mikhailova, *Effect of 2.5 MeV proton irradiation on the critical parameters of composite HTS tapes* // Physica Status Solidi C, 2015, V. 12, pp. 94-97.
19. R. P. Gupta, M. Gupta, *Effect of Radiation-Induced Oxygen Disorder on the Superconducting Transition Temperature in YBa₂Cu₃O₇ Superconductors* // Physical Review Letters, 1996, V. 77, p. 3216.

20. D. Arias, Z. Sefrioui, E.M. Gonzalez, J.E. Villegas, J. Santamaria, J.L. Vicent, *Effect of Light Ion Irradiation on the Flux Dynamics of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2001, V. 11, p 3928.
21. T. Sueyoshi, N. Ishikawa, A. Awase, Y. Chimi, T. Kiss, T. Fujiyoshi, K. Miyahara, *Transport characteristics near the glass-liquid transition temperature before and after heavy-ion irradiation in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin film* // Physica C, 1998, 309, pp. 79–88.
22. M. Eisterer, S. Tönies, W. Novak, H.W. Weber, R. Weinstein, R. Sawh, *Improvement of critical current densities by fission tracks in U-doped high temperature superconductors* // Superconductor Science and Technology, 1998, V. 11, pp. 1001–1005.
23. M.A. Kirk, *Structure and flux pinning properties of irradiation defects in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* // Cryogenics, 1993, V. 33, pp. 235-242.
24. M.C. Frischherz, M.A. Kirk, J. Farmer, L.R. Greenwood, H.W. Weber, *Defect cascades produced by neutron irradiation in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* // Physica C, 1994, V. 232, p. 309.
25. B. Maiorov, H. Wang, S.R. Foltyn, Y. Li, R. DePaula, L. Stan, P.N. Arendt, L. Civale, *Influence of naturally grown nanoparticles at the buffer layer in the flux pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ coated conductors* // Superconductor Science and Technology, 2006, V. 19, pp. 891–895.
26. A. Crisan, S. Fujiwara, J. C. Nie, A. Sundaresan, and H. Ihara, *Sputtered nanodots: A costless method for inducing effective pinning centers in superconducting thin films* // Applied Physics Letters, 2001, V. 79, pp. 4547-4549.
27. J.C. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, Y. Mawatari, *Evidence for c-axis correlated vortex pinning in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films on sapphire buffered with an atomically flat CeO_2 layer having a high density of nanodots* // Superconductor Science and Technology, 2004, V. 17, pp. 845–852.
28. P.N. Barnes, J.W. Kell, B.C. Harrison, T.J. Haugan, C.V. Varanasi, M. Rane, F. Ramos, *Minute doping with deleterious rare earths in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films for flux pinning enhancements* // Applied Physics Letters, 2006, V. 89, 012503.
29. O.Yu. Gorbenko, S.V. Samoilenkov, I.E. Graboy, A.R. Kaul, *Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films* // Chemistry of Materials, 2002, V. 14, pp. 4026-4043.

30. А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, А.А. Каменев, *Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов* // Успехи химии, 2004, Т. 73(9), сс. 932-954.
31. A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko, I.E. Graboy, S.V. Samoilenkov, *Epitaxial stabilization of oxide phases in thin film growth* // Research Signpost, Crystal Growth in Thin Solid Films: Control of Epitaxy, 2002, V. 265, pp. 17-30.
32. M. Park, M.J. Kramer, K.W. Dennis, R.W. McCallum, *Phase equilibria in the Pr-Ba-Cu-O system under varied oxygen partial pressures* // Physica C, 1996, V. 259, pp. 43-53.
33. R. Beyers, B. T. Alm, *Thermodynamic Considerations in Superconducting Oxides* // Annu. Rev. Mater. Sci., 1991, V. 21, p. 335.
34. U. Scotti di Uccio, F. Miletto Granozio, A. Di Chiara, F. Tafuri, O.I. Lebedev, K. Verbist, G. van Tendeloo, *Phase competition between Y_2BaCuO and Y_2O_3 precipitates in Y-rich YBCO thin films* // Physica C, 1999, V. 321, pp. 162–176.
35. A. Xu, J. J. Jaroszynski, F. Kametani, Z. Chen, D. C. Larbalestier, Y. L. Viouchkov, Y. Chen, Y. Xie, V. Selvamanickam, *Angular dependence of J_c for YBCO coated conductors at low temperature and very high magnetic fields* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, p. 014003.
36. B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale, *Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using $BaZrO_3$ -doped $YBa_2Cu_3O_7$* // Nature Materials, 2009, V. 8, pp. 398 – 404.
37. M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, *Formation mechanism of $BaZrO_3$ nanoparticles in $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_y$ -coated conductors derived from trifluoroacetate metal-organic deposition* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, p. 014013.
38. Бойцова О.В., *Синтез, структура и свойства тонкопленочных нанокмозитов на основе сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-d}$* // Дисс. канд. хим. наук, МГУ им. Ломоносова, М., 2010.
39. T. Aytug, M. Paranthaman, E.D. Specht, Y. Zhang, K. Kim, Y.L. Zuev, C. Cantoni, A. Goyal, D.K. Christen, V.A. Maroni, Y. Chen and V. Selvamanickam, *Enhanced flux pinning*

in MOCVD-YBCO films through Zr additions: systematic feasibility studies // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 014005.

40. Y. Chen, V. Selvamanikam, Y. Zhang Y. Zuev, C. Cantoni, E. Specht, M. Paranthaman, T. Aytug, A. Goyal, D. Lee, *Enhanced flux pinning by BaZrO₃ and (Gd,Y)₂O₃ nanostructures in metal organic chemical vapor deposited GdYBCO high temperature superconductor tapes // Applied Physics Letters*, 2009, V. 94, 062513.
41. J.L. MacManus-Driscoll, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M.E. Hawley, M.P. Maley, D.E. Peterson, *Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of YBa₂Cu₃O_{7-x} + BaZrO₃ // Nature Materials*, 2004, V. 3, pp. 439-443.
42. S.V. Samoilenkov, O.V. Boytsova, V.A. Amelichev, A.R. Kaul, *Anisotropic strain of BaZrO₃, BaCeO₃ and Y₂O₃ nano-inclusions in a YBa₂Cu₃O_{7-x} epitaxial film matrix and its relation to the oxygen content of the superconductor // Superconductor Science and Technology*, 2011, V. 24, 055003.
43. P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, Sh. Horii, R. Kita, *Ultra-high flux pinning properties of BaMO₃-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films (M = Zr, Sn) // Superconductor Science and Technology*, 2008, V. 21, 032002.
44. A. Ichinose, K. Naoe, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida, S Horii, *Microstructures and critical current densities of YBCO films containing structure-controlled BaZrO₃ nanorods // Superconductor Science and Technology*, 2007, V. 20, p. 1144.
45. M. Peurla, H. Huhtinen, M.A. Shakhov, K. Traito, Yu.P. Stepanov, M. Safonchik, P. Paturi, Y.Y. Tse, R. Palai, R Laiho, *Effects of nanocrystalline target and columnar defects on flux pinning in pure and BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O_{6+x} films in fields up to 30 T // Physical Review B*, 2007, V. 75, 184524.
46. V. Selvamanickam, M. Heydari Gharahcheshmeh, A. Xu, Y. Zhang, E. Galstyan, *Critical current density above 15 MA*cm⁻² at 30K, 3T in 2.2μm thick heavily-doped (Gd,Y)Ba₂Cu₃O_x superconductor tapes // Superconductor Science and Technology*, 2015, V. 28, 072002.
47. V. Selvamanickam, M. Heydari Gharahcheshmeh, A. Xu, Y. Zhang, E. Galstyan, *Requirements to achieve high in-field critical current density at 30 K in heavily-doped*

- (Gd,Y)Ba₂Cu₃O_x superconductor tapes // Superconductor Science and Technology, 2015, V. 28, 104003.
48. V. Selvamanickam, Y. Chen, J. Xie, Y. Zhang, A. Guevara, I. Kesgin, G. Majkic, M. Martchevsky, *Influence of Zr and Ce doping on electromagnetic properties of (Gd,Y)–Ba–Cu–O superconducting tapes fabricated by metal organic chemical vapor deposition* // Physica C, 2009, V. 469, pp. 2037–2043.
 49. E. Galstyan, M. Heydari Gharahcheshmeh, L. Delgado, A. Xu, G. Majkic, V. Selvamanickam, *Microstructure Characteristics of High Lift-Factor MOCVD REBCO Coated Conductors With High Zr Content* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015, V. 25, 6604305.
 50. C.V. Varanasi, P.N. Barnes, J. Burke, L. Brunke, I. Maartense, T.J. Haugan, E.A. Stinzianni, K.A. Dunn, P. Haldar, *Flux pinning enhancement in YBa₂Cu₃O_{7-x} films with BaSnO₃ nanoparticles* // Superconductor Science and Technology, 2006, V. 19, L37–L41.
 51. C.V. Varanasi, P.N. Barnes, J. Burke, *Enhanced flux pinning force and uniquely shaped flux pinning force plots observed in YBa₂Cu₃O_{7-x} films with BaSnO₃ nanoparticles* // Superconductor Science and Technology, 2007, V. 20, pp. 1071–1075.
 52. A. Ibi, T. Yoshida, T. Taneda, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, *Development of long REBCO with BMO coated conductors by PLD method with high production rate* // Physics Procedia, 2015, V. 65, pp. 121 – 124.
 53. Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Igarashi, S. Fujita, W. Hirata, S. Muto, T. Yoshida, Y. Adachi, M. Daibo, K. Naoe, T. Fukuzaki, K. Higashikawa, T. Kiss, S. Awaji, *BMO-Doped REBCO-Coated Conductors for Uniform In-Field I_c by Hot-Wall PLD Process Using IBAD Template* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2017, V. 27, 6602804.
 54. K. Alok Jha, Neeraj Khare, R. Pinto, *Enhanced Flux Pinning in Laser Ablated YBCO:BaTiO₃ Nanocomposite Thin Film* // AIP Conference Proceedings, 2011, V. 1349, pp. 919-920.
 55. Ding Fa-Zhu, Gu Hong-Wei, Zhang Teng, Wang Hong-Yan, Qu Fei, Qiu Qing-Quan, Dai Shao-Tao, Peng Xing-Yu, *Strong flux pinning enhancement in YBa₂Cu₃O_{7-x} films by embedded BaZrO₃ and BaTiO₃ nanoparticles* // Chinese Physics B, 2013, V. 22, 077401.

56. M. Bektas, I. Birlik, Ahmet Nuri Özcivan, Erdal Çelik, *Production and Characterization of BaIrO₃ Doped Superconducting YBCO Thin Films by TFA-MOD Method* // Afyon Kocatepe Üniversitesi Journal for Science and Engineering, 2014, V. 14, OZ5716 (pp. 99-102).
57. J. Hänisch, C. Cai, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel, *Formation of nanosized BaIrO₃ precipitates and their contribution to flux pinning in Ir-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} quasi-multilayers* // Applied Physics Letters, 2005, V. 86, 122508.
58. A. Goyal, S. Kang, K.J. Leonard, P.M. Martin, A.A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A.O. Ijaduola, E.D. Specht, J.R. Thompson, D.K. Christen, S.J. Pennycook, F.A. List, *Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films* // Superconductor Science and Technology, 2005, V. 18, pp. 1533-1538.
59. O.V. Boytsova, A.R. Kaul, S.V. Samoilenkov, I.E. Voloshin, *Thin film nanocomposites based on YBCO with defects comprised of self-assembled inclusions* // Journal of Physics: Conference Series, 2010, V. 234, 012008.
60. V.A. Maroni, A.J. Kropf, T. Aytug, M. Paranthaman, *Raman and x-ray absorption spectroscopy characterization of Zr-doped MOCVD YBa₂Cu₃O_{6+δ}* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 014020.
61. M. Coll, R. Guzman, P. Garcés, J. Gazquez, V. Rouco, A. Palau, S. Ye, C. Magen, H. Suo, H. Castro, T. Puig X. Obradors, *Size-controlled spontaneously segregated Ba₂YTaO₆ nanoparticles in YBa₂Cu₃O₇ nanocomposites by chemical solution deposition* // Superconductor Science and Technology, 2014, V. 27, 004008.
62. A. Llordes, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, X. Obradors, *Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors* // Nature Materials, 2012, V. 11, pp. 329-336.
63. M. Coll, S. Ye, V. Rouco, A. Palau, R. Guzman, J. Gazquez, J. Arbiol, H. Suo, T. Puig, X. Obradors, *Solution-derived YBa₂Cu₃O₇ nanocomposite films with a Ba₂YTaO₆ secondary phase for improved superconducting properties* // Superconductor Science and Technology, 2014, V. 26, 015001.

64. J. Gazquez F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M.J. Casanove, C. Ballesteros, *Precursor Evolution and Nucleation Mechanism of $YBa_2Cu_3O_x$ Films by TFA Metal-Organic Decomposition* // Chemistry of Materials, 2006, V. 18, pp. 6211-6219.
65. P. Garces, M. Coll, H. Castro1, T. Puig, X. Obradors, *Development of $YBa_2Cu_3O_7$ - Ba_2YTaO_6 nanocomposites by chemical solution deposition* // Journal of Physics: Conference series, 2014, V. 568, 022015.
66. Sung Hun Wee, Amit Goyal, Yuri L. Zuev, Claudia Cantoni, V. Selvamanickam, Eliot D. Specht, *Formation of Self-Assembled, Double-Perovskite, Ba_2YNbO_6 Nanocolumns and Their Contribution to Flux-Pinning and J_c in Nb-Doped $YBa_2Cu_3O_7$ Films* // Applied Physics Express, 2010, V. 3, 023101.
67. D.M. Feldmann, T.G. Holesinger, B. Maiorov, S.R. Foltyn, J.Y. Coulter, I. Apodaca, *Improved flux pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ with nanorods of the double perovskite Ba_2YNbO_6* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 095004.
68. Sung Hun Wee, Amit Goyal, Yuri L. Zuev, Claudia Cantoni, V. Selvamanickam, D.Eliot, *Formation of Self-Assembled, Double-Perovskite, Ba_2YNbO_6 Nanocolumns and Their Contribution to Flux-Pinning and J_c in Nb-Doped $YBa_2Cu_3O_7$ Films* // Specht Appl. Phys. Express, 2010, V. 3, 023101.
69. H. Kai, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, T. Fujiyoshi, R. Teranishi, N. Mori, M. Mukaida, *The effects of growth temperature on c -axis-correlated pinning centers in PLD $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films with $Ba(Er_{0.5}Nb_{0.5})O_3$* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, p. 025017.
70. S.A. Harrington, J.H. Durrell, B. Maiorov, H. Wang, S.C. Wimbush, A. Kursumovic, J.H. Lee, J.L. MacManus-Driscoll, *Self-assembled, rare earth tantalate pyrochlore nanoparticles for superior flux pinning in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films* // Superconductor Science and Technology, 2009, V. 22, 022001.
71. K. Yuki, *A research for controlling nanorod diameter in $BaNb_2O_6$ doped $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films* // Physica C, 2008, V. 468, pp. 1861-1863.

72. A. Molodyk, M. Novozhilov, S. Street, L. Castellani, A. Ignatiev, *All-MOCVD Technology for Coated Conductor Fabrication* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2011, V. 21, pp. 3175-3178.
73. T.J. Haugan, P.N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, M. Sumption, *Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor* // Nature, 2004, V. 430, pp. 867-870.
74. K. Matsumoto, I. Tanaka, T. Horide, P. Mele, Y. Yoshida, S. Awaji, *Irreversibility fields and critical current densities in strongly pinned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films with $BaSnO_3$ nanorods: The influence of segmented $BaSnO_3$ nanorods* // Journal of Applied Physics, 2014, V. 116, 163903.
75. T. Horide, T. Kawamura, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, *J_c improvement by double artificial pinning centers of $BaSnO_3$ nanorods and Y_2O_3 nanoparticles in $YBa_2Cu_3O_7$ coated conductors* // Superconductor Science and Technology, 2013, V. 26, 075019.
76. K. Yamada, M. Mukaida, H. Kai, R. Teranishi, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, S. Toh, *Transmission electron microscopy characterization of nanorods in $BaNb_2O_6$ -doped $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films* // Applied Physics Letters, 2008, V. 92, 112503.
77. L. Civale, B. Maiorov, J.L. MacManus-Driscoll, H. Wang, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, A. Serquis, P.N. Arendt, *Identification of Intrinsic **ab**-Plane Pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ Thin Films and Coated Conductors* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005, V. 15, pp. 2808-2811.
78. E.D. Specht, A. Goyal, J. Li, P.M. Martin, X. Li, M.W. Rupich, *Stacking faults in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Measurement using x-ray diffraction and effects on critical current* // Applied Physics Letters, 2006, V. 89, 162510.
79. E.H. Brandt, *Large range of validity of linear elasticity of the vortex lattice in high- T_c superconductors* // Physics Review Letters, 1992, V. 69, p. 1106.
80. C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Xue, *Superconductivity above 150 K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at high pressures* // Nature, V. 365, pp. 323 – 325.

81. S.L. Bud'ko, J. Guimpel, O. Nakamura, M. Maple, I.K. Schuller, *Uniaxial pressure dependence of the superconducting critical temperature in $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high- T_c oxides* // Physical Review B, 1992, V. 46, pp. 1257-1260.
82. M.F. Crommie, A.Y. Liu, A. Zettl, M.L. Cohen, P. Parilla, M.F. Hundley, W.N. Creager, S. Hoen, M.S. Sherwin, *c-axis stress dependence of normal and superconducting state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* // Physical Review B, 1989, V. 39, pp. 4231-4234.
83. G. Ercolano, S.A. Harrington, H. Wang, C.F. Tsai, J.L. MacManus-Driscoll, *Enhanced flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films using Nb-based double perovskite additions* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 022003.
84. S.V. Samoylenkov, O.Yu. Gorbenko, I.E. Graboy, A.R. Kaul, H.W. Zandbergen, E. Connolly, *Secondary Phases in (001) $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Epitaxial Thin Films* // Chemistry of Materials, 1999, V. 11, pp. 2417–2428.
85. P. Pahlke, S. Trommler, B. Holzapfel, L. Schultz, R. Hühne, *Dynamic variation of biaxial strain in optimally doped and underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films* // Journal of Applied Physics, 2013, V. 113, 123907.
86. D.C van der Laan, J.W Ekin, J.F Douglas, C.C Clickner, T.C Stauffer, L.F Goodrich, *Effect of strain, magnetic field and field angle on the critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 072001.
87. Michinaka Sugano, Kouji Shikimachi, Naoki Hirano, Shigeo Nagaya, *The reversible strain effect on critical current over a wide range of temperatures and magnetic fields for YBCO coated conductors* // Superconductor Science and Technology, 2010, V. 23, 085013.
88. G. Majkic, E. Galstyan, V. Selvamanickam, *High Performance 2G-HTS Wire Using a Novel MOCVD System* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015, V. 25, 6605304.
89. V. Selvamanickam, Y. Chen, X. Xiong, Y.Y. Xie, M. Martchevski, A. Rar, Y. Qiao, R.M. Schmidt, A. Knoll, K.P. Lenseth, C.S. Weber, *High Performance 2G Wires: From R&D to Pilot-Scale Manufacturing* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2009, V. 19, p. 3225.
90. V. Braccini, A. Xu, J. Jaroszynski, Y. Xin, D.C. Larbalestier, Y. Chen, G. Carota, J. Dackow, I. Kesgin, Y. Yao, A. Guevara, T. Shi, V. Selvamanickam, *Properties of recent*

IBAD–MOCVD coated conductors relevant to their high field, low temperature magnet use
// Superconductor Science and Technology, 2011, V. 24, 035001.

91. M. Igarashi, K. Kakimoto, S. Hanyu, R. Kikutake, Y. Sutoh, R. Suzuki, M. Daibo, H. Fuji, H. Kutami, Y. Iijima, M. Itoh, T. Saitoh, *Advanced development of IBAD/PLD coated conductors in FUJIKURA* // Physics Procedia, 2012, V. 36, pp. 1412 – 1416.
92. A.V. Markelov, S.V. Samoilenkov, A.R. Akbashev, A.L. Vasiliev, A.R. Kaul, *Control of orientation of $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on substrates with low lattice mismatch via seed layer formation* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2011, V. 21, pp. 3066 – 3069.
93. S. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Awaji, *Characteristics of high-performance BaHfO_3 -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconducting films fabricated with a seed layer and low temperature growth* // Superconductor Science and Technology, 2015, V. 28, 065013.
94. A. Tsuruta, Y. Yoshida, Y. Ichino, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Awaji, *The influence of the geometric characteristics of nanorods on the flux pinning in high-performance BaMO_3 -doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films ($M = \text{Hf}, \text{Sn}$)* // Superconductor Science and Technology, 2014, V. 27, 065001.
95. J.J. Shi, J.Z. Wu, *Influence of the lattice strain decay on the diameter of self assembled secondary phase nanorod array in epitaxial films* // Journal of Applied Physics, 2015, V. 118, 164301.
96. J.Z. Wu, J.J. Shi, J.F. Baca, R. Emergo, T.J. Haugan, B. Maiorov, T. Holesinger, *The effect of lattice strain on the diameter of BaZrO_3 nanorods in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films* // Superconductor Science and Technology, 2014, V. 27, 044010.
97. C.V. Varanasi, J. Burke, L. Brunke, H. Wang, J.H. Lee, P.N. Barnes, *Critical current density and microstructure variations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaSnO}_3$ films with different concentrations of BaSnO_3* // Journal of Materials Research, 2008, V. 23, pp. 3363-3369.
98. C. V. Varanasi, J. Burke, H. Wang, J. H. Lee, P. N. Barnes, *Thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaSnO}_3$ films with enhanced critical current density at high magnetic fields* // Applied Physics Letters, 2008, 93, 092501.

99. H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, *Fabrication of BaHfO₃ doped Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K) // Superconductor Science and Technology, 2012, V. 25, 062002.*
100. Y. Ichino, A. Tsuruta, Sh. Miura, Y. Yoshida, M. Yoshizumi, T. Izumi, *Determinant for Self-Organization of BaMO₃ Nanorods Included in Vapor-Phase-Grown REBa₂Cu₃O_y Films // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015, V. 25, 6604506.*
101. P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, *Systematic study of BaSnO₃ doped YBa₂Cu₃O_{7-x} films // Physica C, 2009, V. 469, pp. 1380–1383.*
102. Y. Z. Wang, E. Bevilion, A. Chesnaud, G. Geneste, G. Dezanneau, *Atomistic Simulation of Pure and Doped BaSnO₃ // Journal of Physical Chemistry C, 2009, V. 113, pp. 20486–20492.*
103. A.M. Glazer, *The classification of tilted octahedra in perovskites // Acta Crystallographica B, 1972, V. 28, pp. 3384–3392.*
104. Y. Zhao, D. J. Weidner, J. Ko, K. Leinenweber, X. Liu, B. Li, Y. Meng, R. E.G. Pacalo, M. T. Vaughan, Y. Wang, A. Yeganeh-Hae, *Perovskite at high P-T conditions: An in situ synchrotron X-ray diffraction study of NaMgF₃ perovskite // Journal of Geophysical Research, 1994, V. 99, pp. 2871-2885.*

Приложение 1:

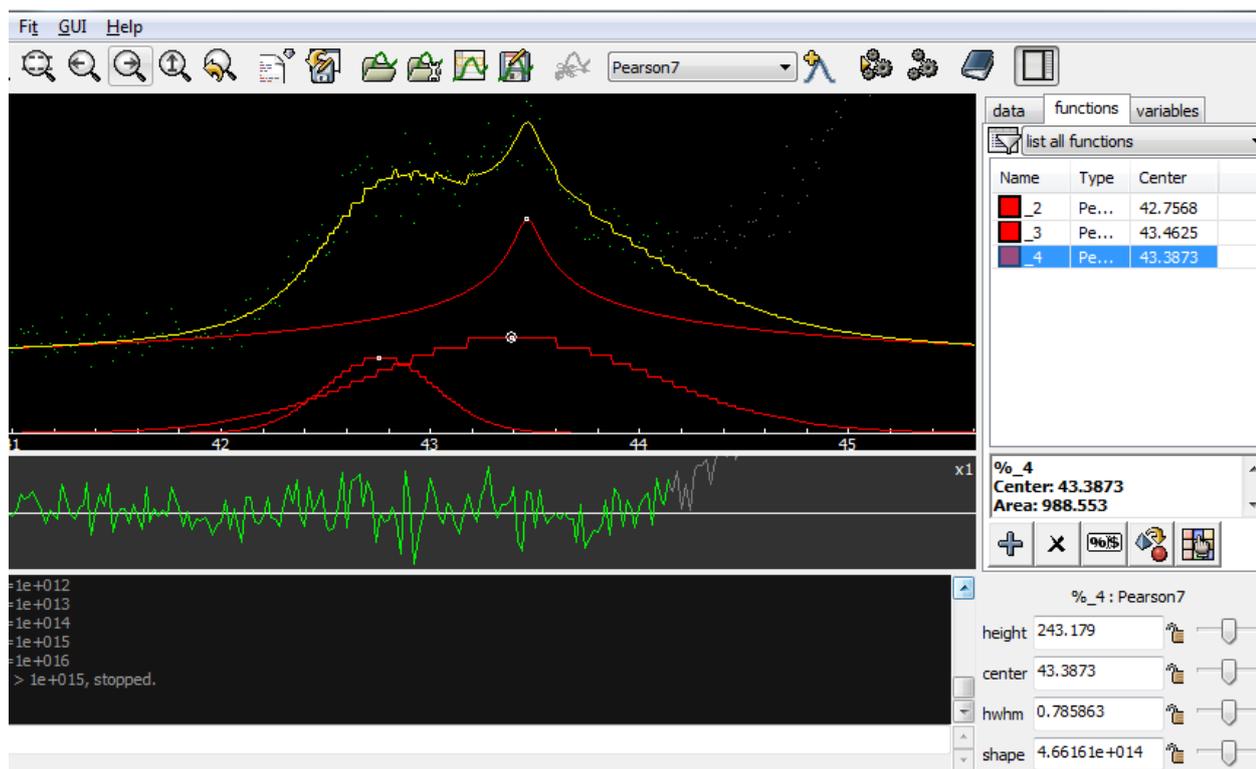


Рис. п1.1. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя, (002) MgO и (002) BaZrO₃ для образца, содержащего 6% BaZrO₃ и находящегося в окисленной форме.

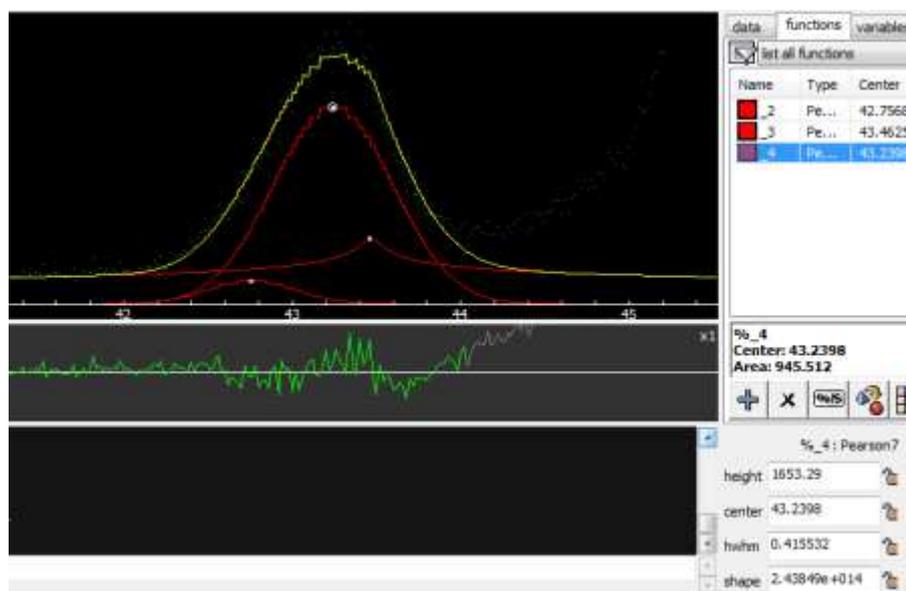


Рис. п1.2. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя, (002) MgO и (002) BaSnO₃ для образца, содержащего 6% BaSnO₃ и находящегося в неокисленной форме.

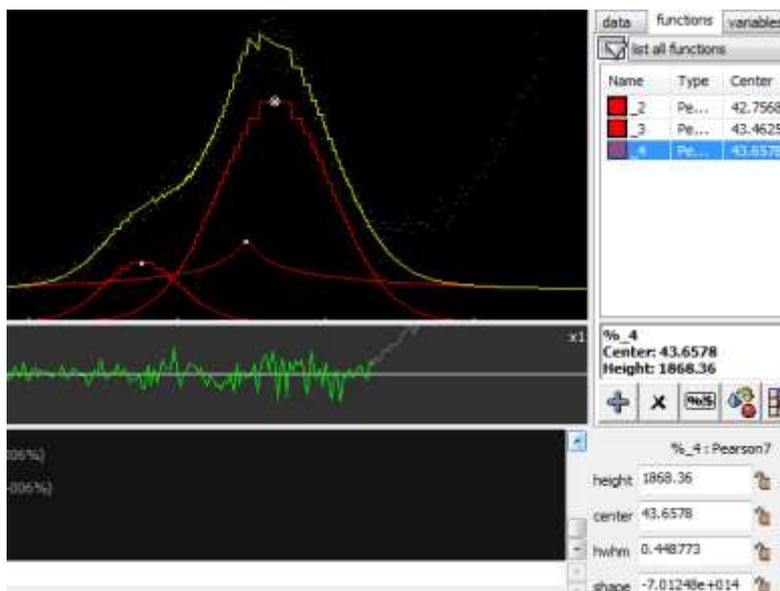


Рис. п1.3. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя, (002) MgO и (002) BaSnO₃ для образца, содержащего 6% BaSnO₃ и находящегося в окисленной форме.

Приложение 2:

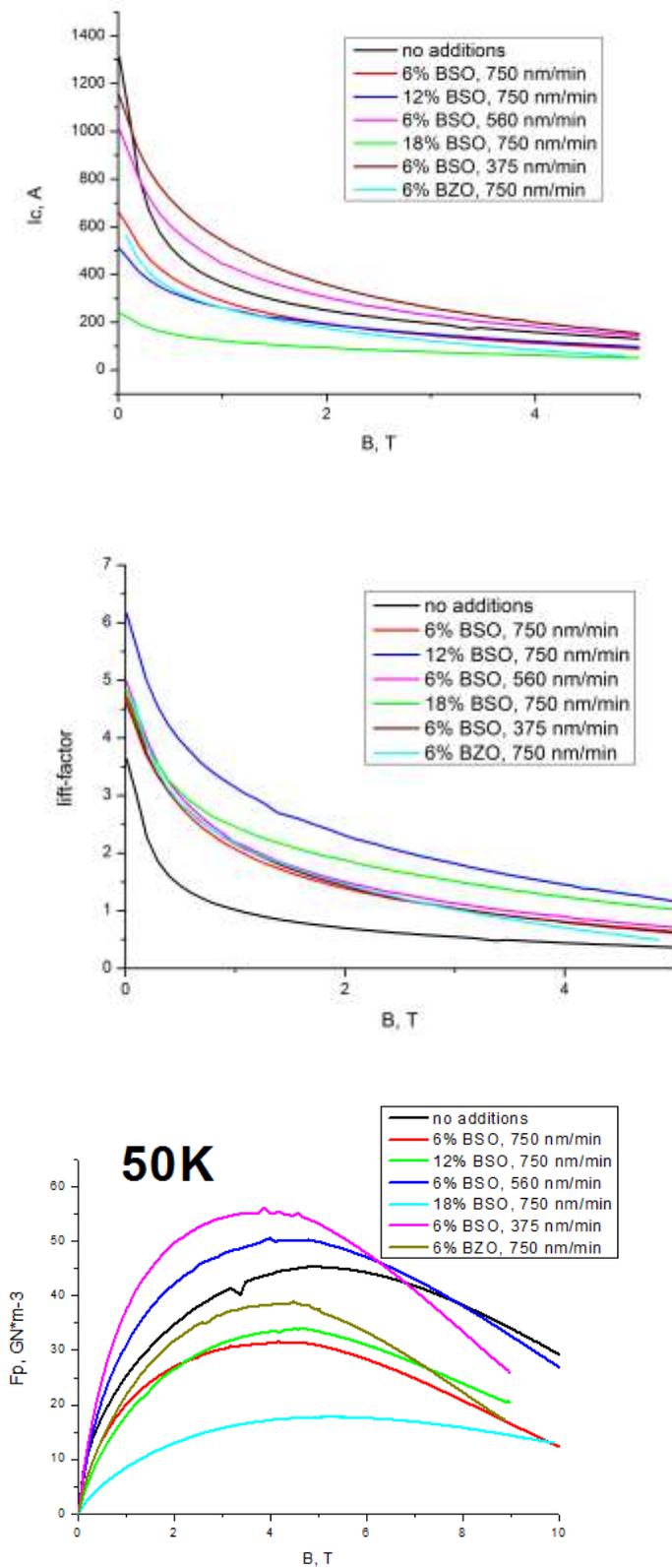


Рис. п2.1. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 50 К.

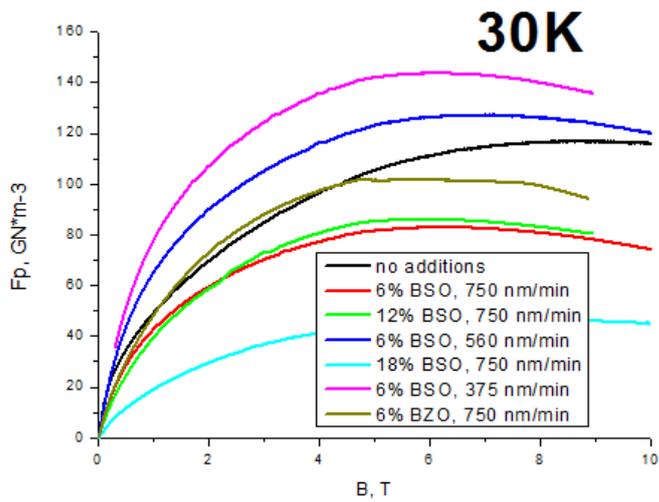
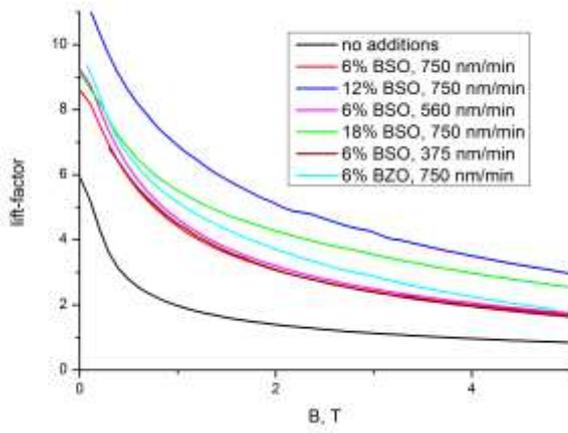
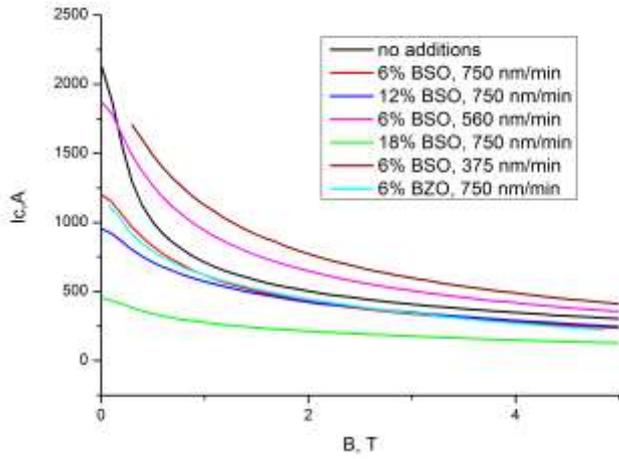


Рис. п2.2. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 30 К.

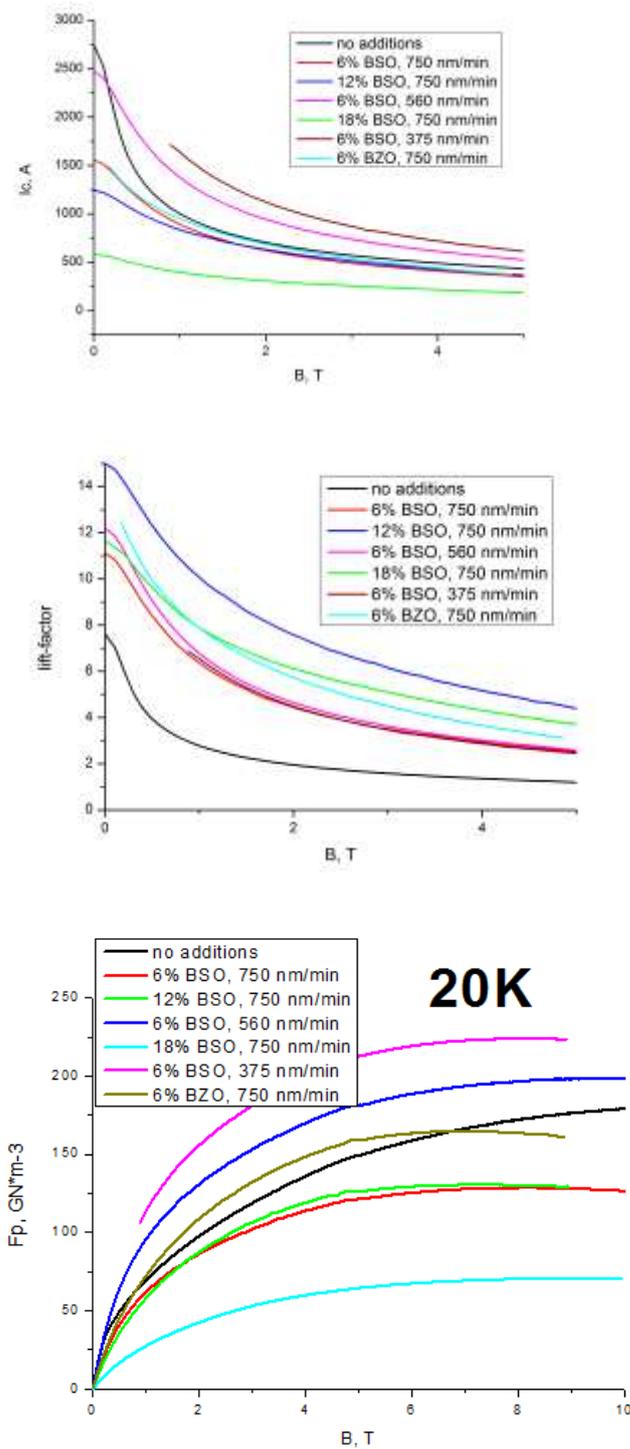


Рис. п2.3. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 20 К.

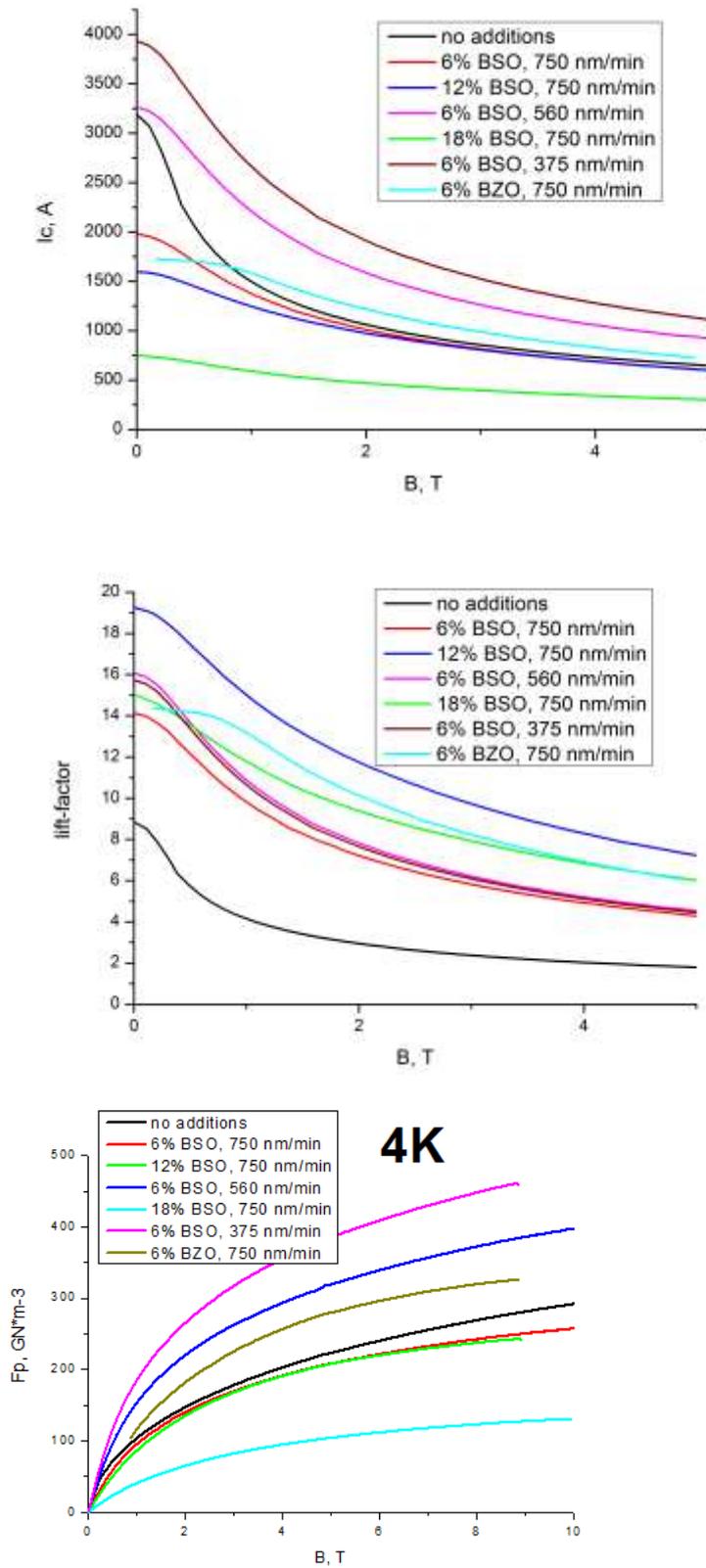


Рис. п2.4. Полевые зависимости критических токов (сверху), лифт-факторов (посередине) и сил пиннинга (снизу) при 4 К.

Приложение 3:

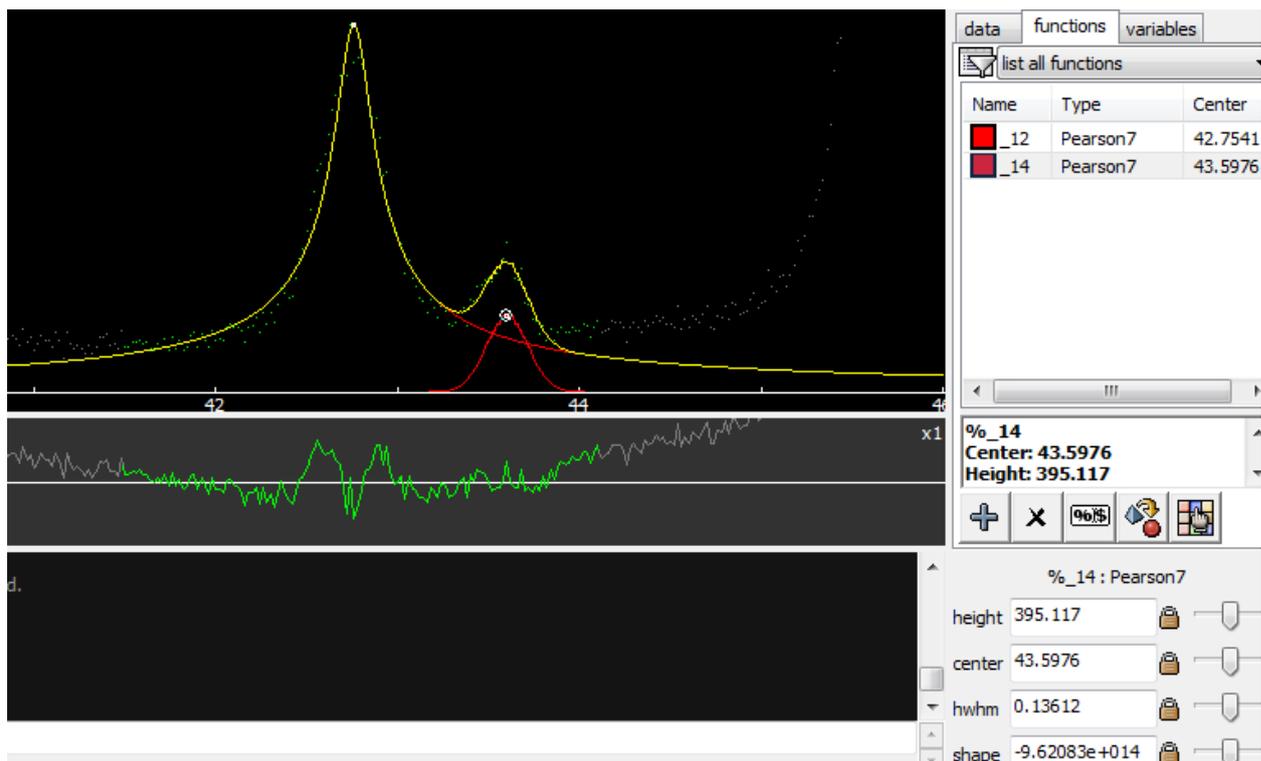


Рис. п3.1. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя и (002) MgO, для образца, не содержащего перовскитных добавок.

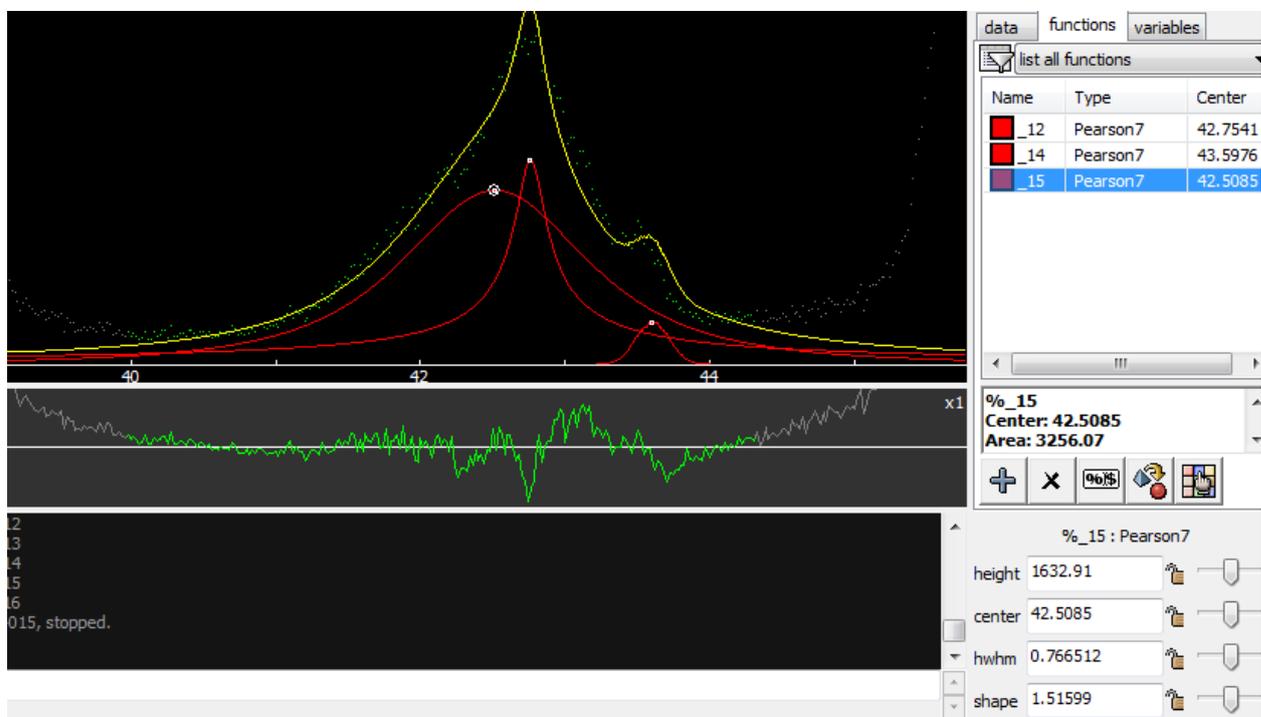


Рис. п3.2. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя и (002) MgO, для образца, содержащего 20% BaZrO₃. Матрица в окисленной форме.

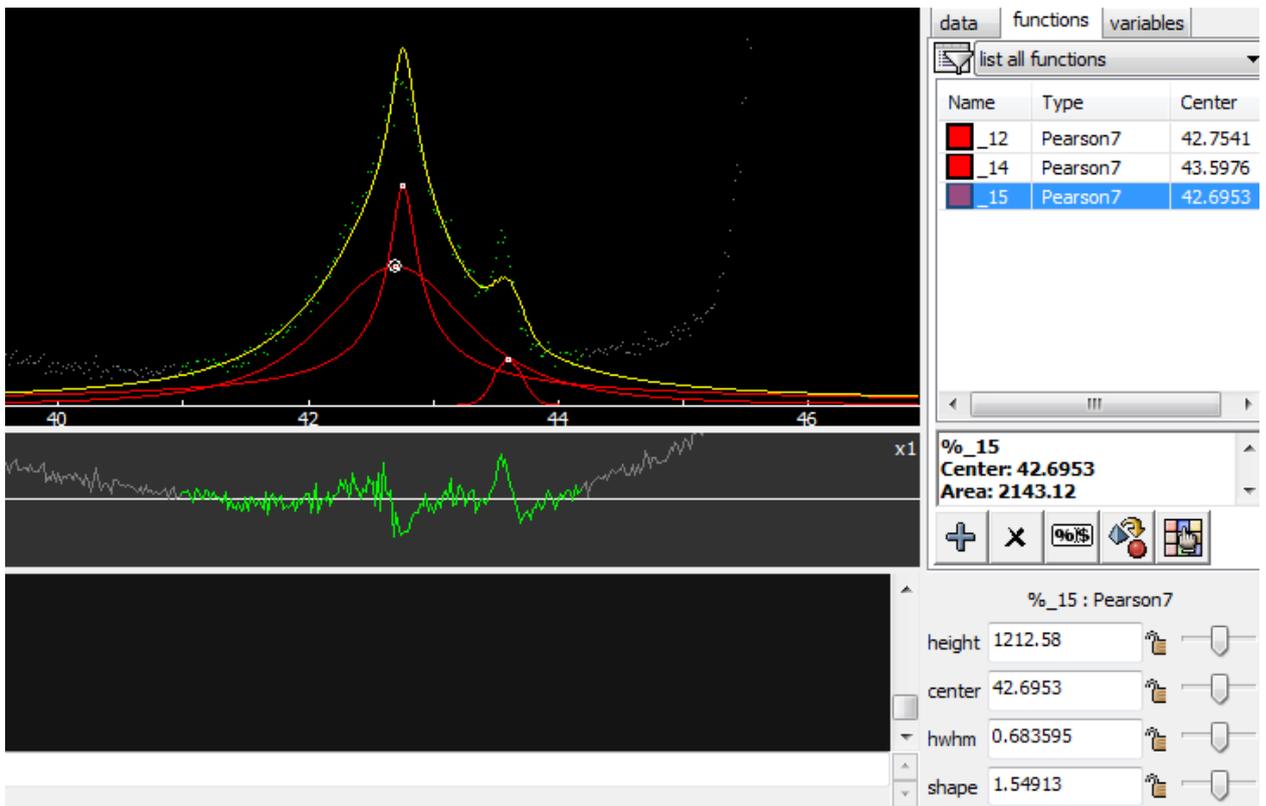


Рис. п3.3. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастелоя и (002) MgO, для образца, содержащего 15% BaZrO₃. Матрица в окисленной форме.

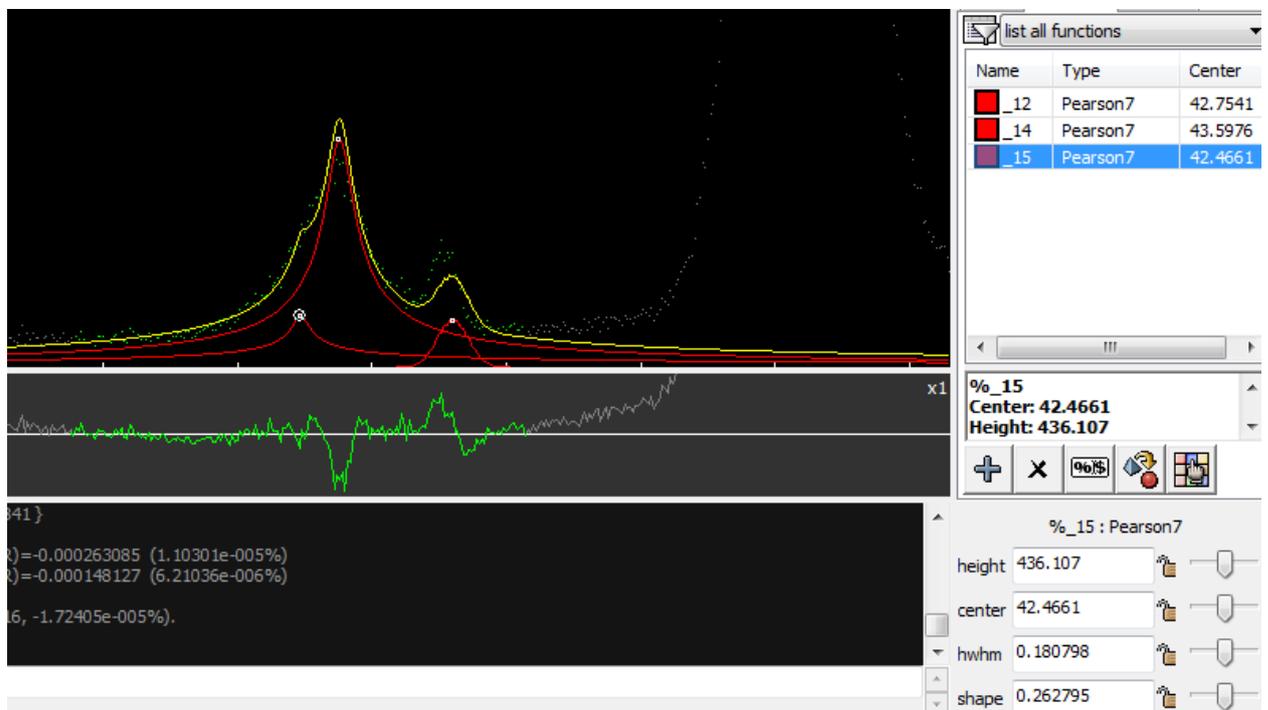


Рис. п3.4. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастелоя и (002) MgO, для образца, содержащего 10% BaZrO₃. Матрица в окисленной форме.

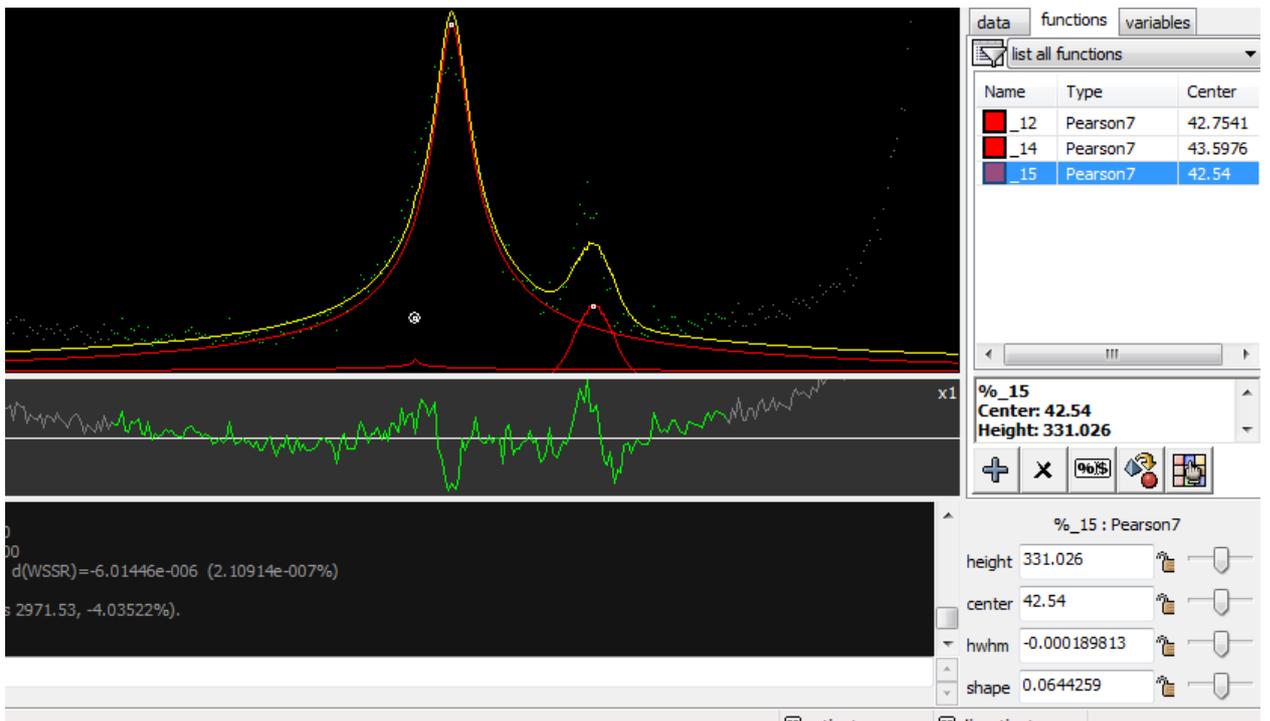


Рис. п3.5. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя и (002) MgO, для образца, содержащего 5% BaZrO₃. Матрица в окисленной форме.

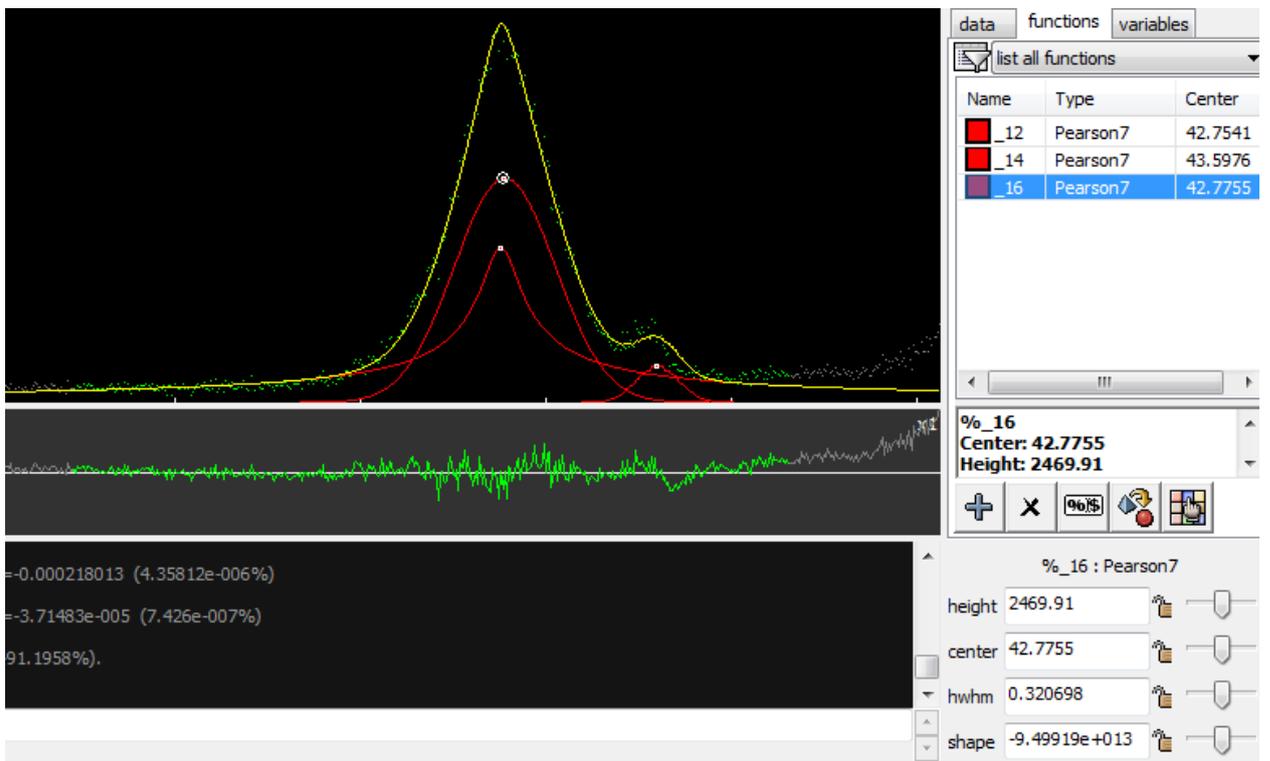


Рис. п3.6. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастеллоя и (002) MgO, для образца, содержащего 8.5% BaSnO₃. Матрица в восстановленной форме.

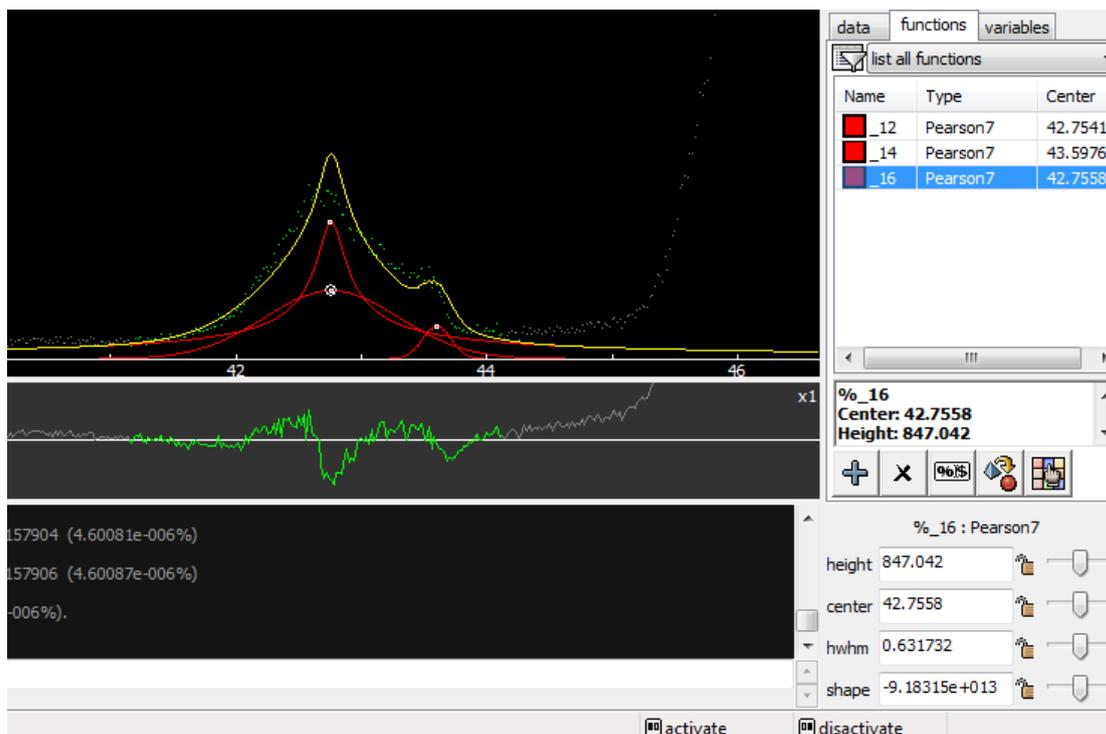


Рис. п3.7. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастелля и (002) MgO, для образца, содержащего 8.5% BaSnO₃. Матрица в окисленной форме.

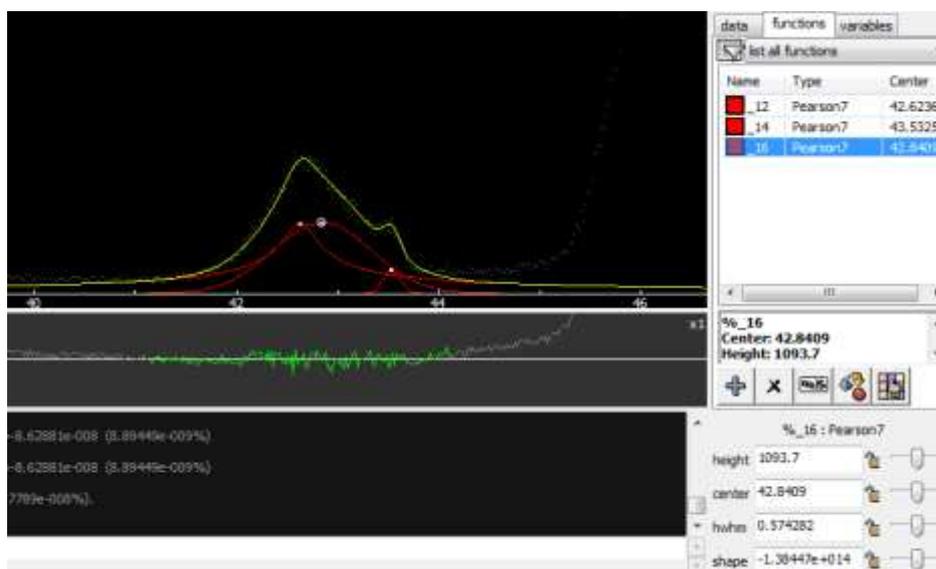


Рис. п3.8. Аппроксимация участка РФА, содержащего рефлексы (111) хастелля и (002) MgO, для образца, содержащего 8.5% BaSnO₃. Матрица в окисленной форме. Параметры пиков MgO и хастелля незафиксированы, в отличие от предыдущей аппроксимации.